

(19) 世界知的所有権機関  
国際事務局(43) 国際公開日  
2002年6月27日 (27.06.2002)

PCT

(10) 国際公開番号  
WO 02/50190 A1(51) 国際特許分類<sup>7</sup>: C09B 23/00, B41M 5/26, G11B 7/24

(21) 国際出願番号: PCT/JP01/11116

(22) 国際出願日: 2001年12月19日 (19.12.2001)

(25) 国際出願の言語: 日本語

(26) 国際公開の言語: 日本語

(30) 優先権データ:  
特願 2000-387192

2000年12月20日 (20.12.2000) JP

(71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 協和  
酸酵工業株式会社 (KYOWA HAKKO KOGYO CO.,  
LTD.) [JP/JP]; 〒100-8185 東京都千代田区大手町一  
丁目6番1号 Tokyo (JP). 協和油化株式会社 (KYOWA  
YUKA CO., LTD.) [JP/JP]; 〒100-0004 東京都千代田  
区大手町一丁目6番1号 Tokyo (JP). 株式会社リコー  
(RICOH COMPANY, LTD.) [JP/JP]; 〒143-0027 東京  
都大田区中馬込1丁目3番6号 Tokyo (JP).

(72) 発明者; および

(75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 清水 幾夫  
(SHIMIZU, Ikuo) [JP/JP]; 〒510-0022 三重県四日  
市市大協町二丁目3番地 協和油化株式会社 四  
日市研究所内 Mie (JP). 豊田 浩 (TOYODA, Hiroshi)  
[JP/JP]; 〒510-0022 三重県四日市市大協町二丁  
目3番地 協和油化株式会社 四日市研究所内 Mie  
(JP). 衣笠 元晴 (KINUGASA, Motoharu) [JP/JP]; 〒  
510-0022 三重県四日市市大協町二丁目3番地 協和  
油化株式会社 四日市研究所内 Mie (JP). 山田 志保  
(YAMADA, Shiho) [JP/JP]; 〒510-0022 三重県四日市  
市大協町二丁目3番地 協和油化株式会社 四日市研究所内 Mie (JP). 野口 宗 (NOGUCHI, Soh) [JP/JP];  
〒246-0012 神奈川県横浜市瀬谷区東野136-5  
Kanagawa (JP). 佐藤 勉 (SATO, Tsutomu) [JP/JP]; 〒  
222-0002 神奈川県横浜市港北区師岡町644ク  
イーンハイツ大倉山112号 Kanagawa (JP). 戸村 辰  
也 (TOMURA, Tatsuya) [JP/JP]; 〒133-0044 東京都江  
戸川区本一色1-22-13-406 Tokyo (JP).(74) 代理人: 青山 葆, 外 (AOYAMA, Tamotsu et al.); 〒  
540-0001 大阪府大阪市中央区城見1丁目3番7号  
IMPビル 青山特許事務所 Osaka (JP).(81) 指定国 (国内): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB,  
BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK,  
DM, DZ, EC, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU,  
ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT,  
LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NO, NZ,  
OM, PH, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM,  
TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VN, YU, ZA, ZM, ZW.(84) 指定国 (広域): ARIPO 特許 (GH, GM, KE, LS, MW,  
MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア特許  
(AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ特  
許 (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT,  
LU, MC, NL, PT, SE, TR), OAPI 特許 (BF, BJ, CF, CG,  
CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

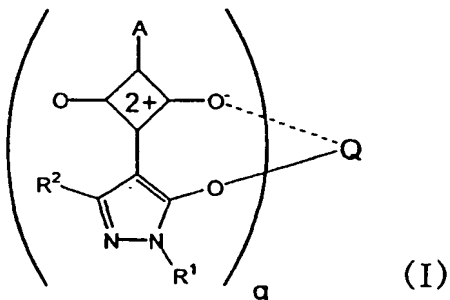
添付公開書類:

- 国際調査報告書
- 請求の範囲の補正の期限前の公開であり、補正書受領の際には再公開される。

2文字コード及び他の略語については、定期発行される  
各PCTガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語  
のガイダンスノート」を参照。

(54) Title: METAL COMPLEX TYPE SQUARYLIUM COMPOUNDS AND OPTICAL RECORDING MEDIA MADE BY USING THE SAME

(54) 発明の名称: 金属錯体型スクアリリウム化合物およびそれを用いた光記録媒体

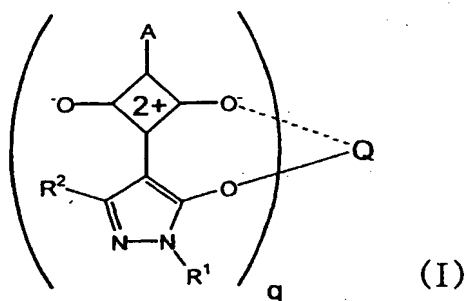
(57) Abstract: The invention provides materials having spectral characteristics, light resistance, solubility and thermal decomposition characteristics suitable for DVD-R recording, more specifically, squarylium-metal complexes represented by the general formula (I): (I) wherein R<sup>1</sup> and R<sup>2</sup> are each independently optionally substituted alkyl, optionally substituted aralkyl, optionally substituted aryl, or an optionally substituted heterocyclic group; Q is a metal atom having ability to coordinate; q is 2 or 3; and A is optionally substituted aryl, an optionally substituted heterocyclic group, or Y=CH- (wherein Y is optionally substituted aryl or an optionally substituted heterocyclic group).



## (57) 要約:

本発明の目的は、DVD-R用記録に適した分光特性、耐光性、溶解性および熱分解特性を持つ材料を提供することにある。より詳しくは、本発明は、一般式

(I) :



[式中、 $R^1$  および  $R^2$  は、同一または異なって、置換基を有していてもよいアルキル基、置換基を有していてもよいアラルキル基、置換基を有していてもよいアリール基または置換基を有していてもよい複素環基を表し； $Q$ は配位能を有している金属原子を表し； $q$ は、2または3を表し； $A$ は置換基を有していてもよいアリール基、置換基を有していてもよい複素環基または $Y=CH-$ （式中、 $Y$ は置換基を有していてもよいアリール基または置換基を有していてもよい複素環基を表す）を表す。] で表される金属錯体を形成したスクアリリウム化合物を提供する。

## 明 細 書

## 金属錯体型スクアリリウム化合物およびそれを用いた光記録媒体

## 5 技術分野

本発明は、光記録分野に使用することのできるスクアリリウム化合物およびそれを用いた光記録媒体に関する。

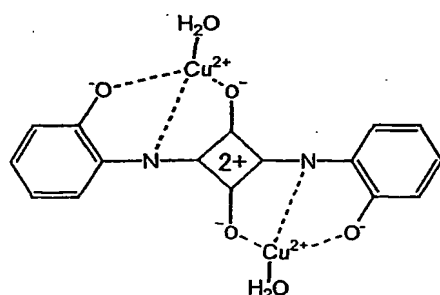
## 背景技術

10 近年、CD-R（追記型コンパクトディスク）よりもより高密度な追記型光記録媒体として、DVD-R（追記型デジタルバーサタイルディスク）の開発が進められている。CD-R、DVD-Rとも記録材料として有機色素を使う点においては同様であり、信号（情報）の記録および再生においても原理的には同様である。そのため、記録材料に求められる分光特性以外の諸特性（耐光性、溶解性、  
15 熱分解性）については、CD-R用に開発された有機色素でも、基本的にはDVD-Rの記録材料に求められる要求を満足できる。しかし、DVD-Rへの信号の記録、あるいはDVD-Rからの信号の再生に用いられる半導体レーザの発振波長は600～700nmであり、この波長は、CD-Rで用いられている半導体レーザの発振波長よりも短波長である。そのため、DVD-Rで使われる記録  
20 材料は、CD-Rの記録材料に比べ、膜状態での長波長側の吸収端が短波長側にくるものでなくてはならず、CD-Rの記録材料として開発されたシアニン色素、アザヌレン色素、インドアニリン金属キレート色素等（「エレクトロニクス関連色素」シーエムシー、1998年）をDVD-R用記録材料として用いることはできない。

25 本発明者らは従来より、異なる二種類の芳香族置換基を同一分子内に持つスクアリリウム化合物の開発を行なってきた。これらのスクアリリウム化合物は分子中央部にスクアリン酸骨格を持ち、その対角線上に位置する二ヶ所の炭素原子に芳香族化合物からなる置換基を有した構造をしている。それら二つの芳香族置換基が同一である場合には、これを便宜上対称型スクアリリウム化合物（または対

称型スクアリリウム色素)と呼んでおり、異なる場合には、非対称型スクアリリウム化合物(または非対称型スクアリリウム色素)と呼んでいる。

金属に配位し、キレート構造を形成したスクアリリウム化合物で、既に知られているものとして、式Aに示すアニリン誘導体を芳香族置換基として有する対称型スクアリリウム化合物がある(Chem. Ber. 103巻, 3553~3562頁, 1970年)。

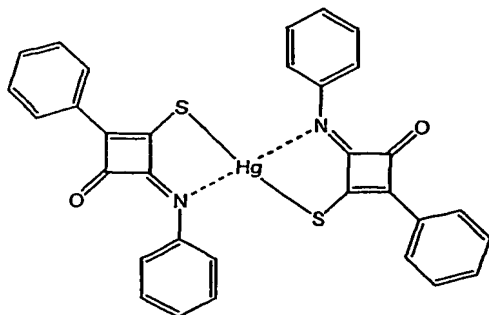


(式A)

しかし、この化合物は、一つの金属原子に複数のスクアリリウム化合物が配位した構造ではなく、また芳香環とスクアリン酸骨格の間の窒素原子が配位に参与している。

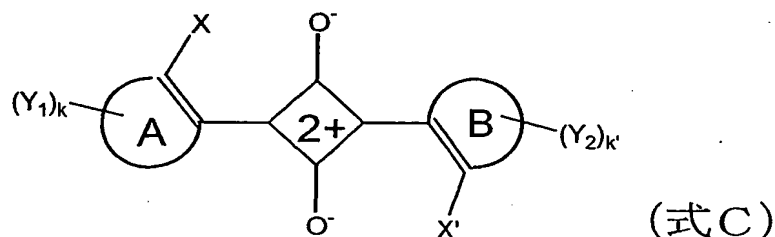
また、金属原子に複数のスクアリリウム類似の化合物が配位し、キレート構造を持つ化合物で、既に知られているものとして、式Bに示す化合物がある(「OXOCARBONS」 ACADEMIC PRESS 1980年, 210頁, Robert West著)。

しかし、この化合物は、スクアリン酸骨格上の置換基を酸素原子から硫黄原子に置き換えたものであり、芳香環とスクアリン酸骨格の間の窒素原子が配位に参与しているものである。



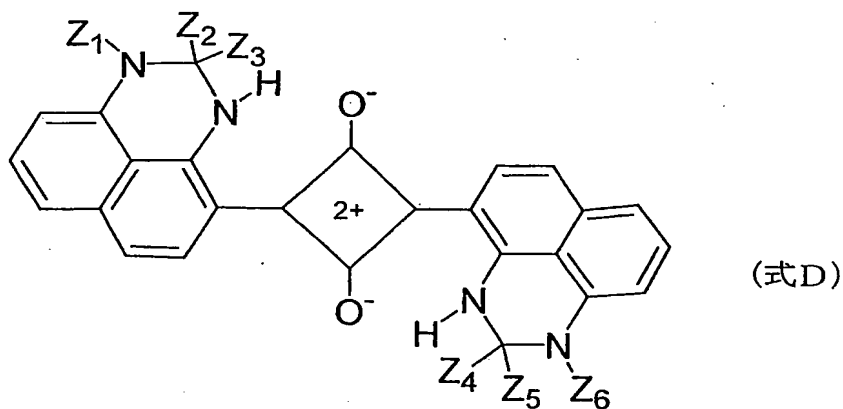
(式B)

さらに、配位に関与する原子を芳香環の置換基として有し、複数のスクアリリウム化合物が一つの金属原子と錯体を形成した例として、式Cに示す化合物と金属との錯体が知られており、この錯体の用途として近赤外線吸収剤またはプラズマディスプレイ用フィルターが挙げられている（特開2000-159776）



(式中、XおよびX'は活性水素を有する基を表し、Y<sub>1</sub>およびY<sub>2</sub>は、水素原子、アルキルアミノ基等を表し、kおよびk'は1～4の整数を表す。)

しかしながら、該公報においては、式Cに対応するスクアリリウム化合物として、以下の式Dで表されるスクアリリウム化合物しか具体的に開示されておらず、また、錯体構造についても具体的には示されていない。



(式中、Z<sub>1</sub>～Z<sub>6</sub>は、水素原子、アルキル基等を表す。)

一つの金属原子に、複数のスクアリリウム化合物が配位し、かつ配位に関与する原子が、スクアリン酸骨格の置換基である酸素原子と、一方の芳香環の置換基内の原子である構造を持つスクアリリウム化合物は未だ知られていない。

信号の記録感度および再生感度と密接な関わりのある記録材料の分光特性に関

しては、DVD-Rで使用される半導体レーザの発振波長を考慮すると、溶液状態で測定された最大吸収波長 ( $\lambda_{\max}$ ) は550～600 nmの範囲にあることが望まれ、さらに最大吸収波長における  $\log \epsilon$  ( $\epsilon$  はモル吸光係数) は5以上であることが望まれる。

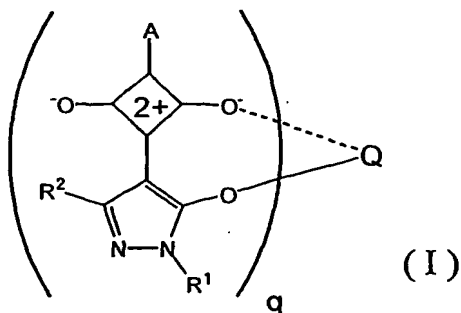
- 5        また、記録感度と密接な関わりのある記録材料の熱分解特性については、250～350℃の温度範囲で分解することが望まれる。

10        その他に耐光性、あるいは製膜に必要な溶媒に対する溶解性も求められるが、既知のスクアリリウム化合物をDVD-R用記録材料に用いた場合、得られるDVD-R用記録材料は、分光特性、耐光性、溶解性および熱分解特性の点から実用上満足されるものではない。前出の化合物Aは融点が350℃以上であり、化合物Cは最大吸収波長が830 nm以上であり、化合物Bの物性に関するデータは無い。

### 発明の開示

- 15        本発明の目的は、DVD-R用記録材料に適した分光特性、耐光性、溶解性および熱分解特性を持つスクアリリウム化合物およびそれを用いた光記録媒体を提供することにある。

20        本発明者らは、前記事情に鑑みて研究を重ねた結果、ヒドロキシピラゾールを芳香族置換基として有するスクアリリウム化合物と配位能を有する金属原子とがキレート錯体を形成することを見出した。さらに、キレート錯体を形成して得られる化合物がDVD-R用記録材料として好ましい特性を有しているという知見を得た。本発明は、かかる知見に基づいてなされたものであり、式(I)



5 [式中、 $R^1$  および  $R^2$  は、同一または異なって、置換基を有していてもよいアルキル基、置換基を有していてもよいアラルキル基、置換基を有していてもよいアリール基または置換基を有していてもよい複素環基を表し；Qは配位能を有している金属原子を表し；qは、2あるいは3を表し；Aは置換基を有していてもよいアリール基、置換基を有していてもよい複素環基または $Y=CH-$ （式中、Yは置換基を有していてもよいアリール基または置換基を有していてもよい複素環基を表す）を表す。] で表されるスクアリリウム化合物および該スクアリリウム化合物を含有する記録層を有する光記録媒体を提供するものである。

10 以下、本発明を説明するが、本明細書中においては、式（I）で表される化合物を化合物（I）という。他の式番号を付した化合物についても同様である。

まず、式（I）または後述する式（II）の各基の定義において、アルキル基およびアルコキシ基におけるアルキル部分としては、例えば、直鎖あるいは分岐状の炭素数1～6のアルキル基または炭素数3～8の環状アルキル基が挙げられ、  
15 その具体例としては、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、ブチル基、イソブチル基、sec-ブチル基、tert-ブチル基、ペンチル基、イソペンチル基、1-メチルブチル基、2-メチルブチル基、tert-ペンチル基、ヘキシル基、シクロプロピル基、シクロブチル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、シクロヘプチル基、シクロオクチル基等が挙げられる。

20 アラルキル基としては、例えば、炭素数7～15のアラルキル基が挙げられ、その具体例としては、ベンジル基、フェネチル基、フェニルプロピル基、ナフチルメチル基等が挙げられる。

アリール基としては、例えば、フェニル基、ナフチル基、アントリル基、アズレニル基等が挙げられる。

25 ハロゲン原子としては、塩素原子、臭素原子、フッ素原子、ヨウ素原子が挙げられる。

アラルキル基、アリール基、アルコキシ基、芳香族環、複素環または複素環基の置換基としては、同一または異なって1～5個の置換基、例えば、水酸基、カルボキシ基、ハロゲン原子、置換基を有していてもよいアルキル基、アルコキ

シ基、ニトロ基、置換基を有していてもよいアミノ基等が挙げられる。ハロゲン原子、アルキル基およびアルコキシ基としては、前記と同様なものが挙げられる。

アルキル基の置換基としては、同一または異なって1～3個の置換基、例えば、水酸基、カルボキシ基、ハロゲン原子、アルコキシ基等が挙げられる。ハロゲン原子およびアルコキシ基としては、前記と同様なものが挙げられる。また、アルキル基の置換基としては、後述するアルキル基の置換基と同様のものが上げられる。

アミノ基の置換基としては、同一または異なって1～2個のアルキル基等が挙げられ、この場合のアルキル基としては前記と同様なものが挙げられる。

配位能を有している金属原子としては、例えば、アルミニウム、亜鉛、銅、鉄、ニッケル、クロム、コバルト、マンガン、イリジウム、バナジウム、チタン等が挙げられ、中でも3価の金属 [アルミニウム、鉄(III)、クロム(III)、コバルト(III)、マンガン(III)、イリジウム(III)、バナジウム(III)等] が好ましく、アルミニウムがより好ましい。

隣り合う2つの $R^6$  が隣接する2つの炭素原子と一緒に形成する芳香族環としては、ベンゼン環、ナフタレン環、アントラセン環等が挙げられる。

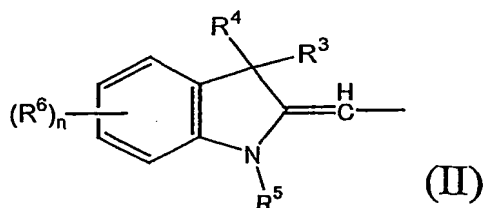
複素環基における複素環または $R^3$  と $R^4$  が隣接する炭素原子と一緒に形成する複素環としては、例えば、窒素原子、酸素原子および硫黄原子から選ばれる少なくとも1個の原子を含む5員または6員の単環性芳香族あるいは脂肪族複素環、3～8員の環が縮合した二環または三環性で窒素原子、酸素原子および硫黄原子から選ばれる少なくとも1個の原子を含む縮環性芳香族あるいは脂肪族複素環等が挙げられ、より具体的にはピリジン環、ピラジン環、ピリミジン環、ピリダジン環、キノリン環、イソキノリン環、フタラジン環、キナゾリン環、キノキサリン環、ナフチリジン環、シンノリン環、ピロール環、ピラゾール環、イミダゾール環、トリアゾール環、テトラゾール環、チオフェン環、フラン環、チアゾール環、オキサゾール環、インドール環、イソインドール環、インダゾール環、ベンズイミダゾール環、ベンゾトリアゾール環、ベンゾチアゾール環、ベンゾオキサゾール環、プリン環、カルバゾール環、ピロリジン環、ピペリジン環、ピペラジン環、モルホリン環、チオモルホリン環、ホモピペリジン環、ホモピペ



ラジン環、テトラヒドロピリジン環、テトラヒドロキノリン環、テトラヒドロイソキノリン環、テトラヒドロフラン環、テトラヒドロピラン環、ジヒドロベンゾフラン環、テトラヒドロカルバゾール環、インドリン環等が挙げられる。

$R^3$  と  $R^4$  が隣接する炭素原子と一緒に形成する脂環式炭化水素環としては、炭素数 3～8 のものが挙げられ、飽和または不飽和のものであってもよく、例えば、シクロプロパン環、シクロブタン環、シクロペンタン環、シクロヘキサン環、シクロヘプタン環、シクロオクタン環、シクロペンテン環、1, 3-シクロペンタジエン環、シクロヘキセン環、シクロヘキサジエン環等が挙げられる。

化合物 (I) においては、Y が置換基を有していてもよいインドリン環である化合物が好ましく、中でも、 $Y=CH-$  が一般式 (I I)

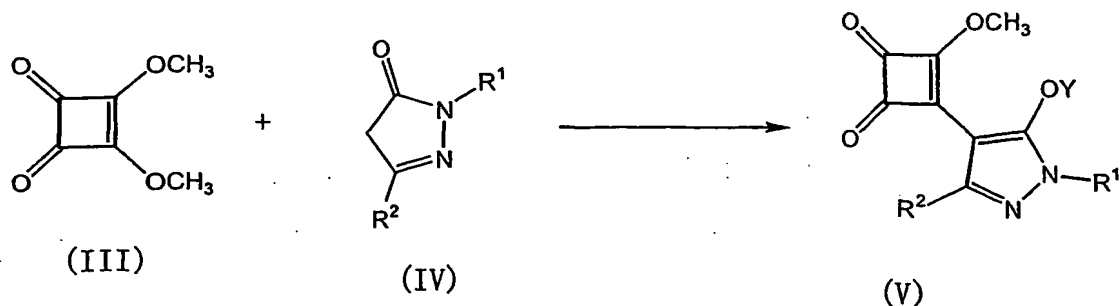


(式中、 $R^3$  および  $R^4$  は、同一または異なって、置換基を有していてもよいアルキル基を表すか、あるいは  $R^3$  と  $R^4$  は隣接する炭素原子と一緒に形成する脂環式炭化水素環または置換基を有していてもよい複素環を形成してもよく； $R^5$  は、水素原子、置換基を有していてもよいアルキル基、置換基を有していてもよいアラルキル基または置換基を有していてもよいアリール基を表し； $R^6$  は、ハロゲン原子、置換基を有していてもよいアルキル基、置換基を有していてもよいアラルキル基、置換基を有していてもよいアリール基、ニトロ基、シアノ基または置換基を有していてもよいアルコキシ基を表し； $n$  は 0～4 の整数を表し；ここに、 $n$  が 2～4 の場合、 $R^6$  は同一または異なってもよく、さらに互いに隣り合う 2 つの  $R^6$  が隣接する 2 つの炭素原子と一緒に形成する芳香族環を形成してもよい。) で表される化合物がより好ましい。

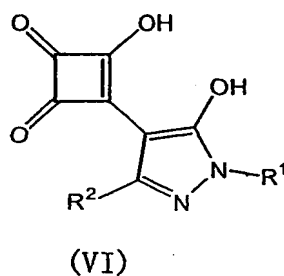
以下、化合物 (I) の一般的な製法について説明する。

#### 反応式 (1-a)

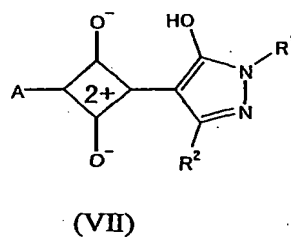
8

反応式 (1-b)

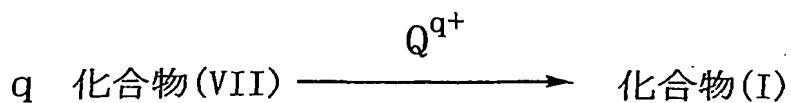
化合物(V)

反応式 (1-c)

化合物(VI) + A-H



5

反応式 (1-d)

(式中、 $R^1$ 、 $R^2$ 、A、Qおよびqは前記と同義であり、Yは水素原子、カリウム、ナトリウム等を表す。)

10

反応式 (1-a)

化合物(V)は、化合物(III)と0.7~1.5倍モルの化合物(IV)とを、要すれば塩基存在下、溶媒中、0~80℃で5分~15時間反応させることによ

り得られる。

塩基としては、例えば、炭酸カリウム、炭酸ナトリウム、水酸化カリウム等の無機塩基またはトリエチルアミン、ナトリウムメトキシド等の有機塩基等が用いられる。塩基の使用量は、化合物(III)に対して0.7～1.5倍モルであるのが好ましい。

溶媒としては、例えば、メタノール、エタノール、ジメチルホルムアミド等が用いられる。

#### 反応式(1-b)

10 化合物(VI)は、化合物(V)をアルカリ性溶媒中、または酸性溶媒中、0～80℃で30分～15時間処理することにより得られる。

アルカリ性溶媒としては、例えば、炭酸カリウム水溶液、炭酸ナトリウム水溶液、水酸化カリウム水溶液等が用いられる。

15 酸性溶媒としては、例えば、塩酸の50%容量/容量のジメチルスルホキシド水溶液、塩酸の50%容量/容量のジメチルホルムアミド水溶液等が用いられる。

#### 反応式(1-c)

20 化合物(VII)は、化合物(VI)と0.5～2倍モルのA-Hとを、要すれば、0.5～2倍モルの塩基存在下で、溶媒中、50～120℃で5分～15時間反応させることにより得られる。

溶媒としては、例えば、エタノール、プロパノール、イソプロピルアルコール、ブタノール、オクタノール等の炭素数2～8のアルコール系溶媒単独、または該アルコール系溶媒とベンゼン、トルエンもしくはキシレン等との混合溶媒(アルコール系溶媒50容量/容量%以上のものが好ましい)等が用いられる。

25 塩基としては、例えば、キノリン、トリエチルアミン、ピリジン等の有機塩基または炭酸カリウム、炭酸水素カリウム、炭酸水素ナトリウム等の無機塩基等が用いられる。

#### 反応式(1-d)

化合物 (I) は、化合物 (VII) と  $Q^{q+}$  を与える原料とを、要すれば、0.5 ~ 2 倍モルの酢酸存在下で、溶媒中、室温 ~ 120°C で 5 分 ~ 15 時間反応させることにより得られる。 $Q^{q+}$  を与える原料は、化合物 (VII) のモル数 :  $Q^{q+}$  を与える原料のモル数  $\times q$  の比が 1 : 0.5 ~ 2 となるように使用されるのが好ましい。

$Q^{q+}$  を与える原料としては、例えば、アルミニウムトリス (アセチルアセトネート)、アルミニウムトリス (エチルアセトアセテート)、アルミニウムイソプロキシド、アルミニウム *sec*-ブトキシド、アルミニウムエトキシド、塩化アルミニウム、塩化銅、酢酸銅、酢酸ニッケル等が用いられる。

溶媒としては、例えば、クロロホルム、ジクロロメタン等のハロゲン系溶媒、トルエン、キシレン等の芳香族系溶媒、テトラヒドロフラン、メチル-*tert*-ブチルエーテル等のエーテル系溶媒、酢酸エチル等のエステル系溶媒等が用いられる。

化合物 (I) の具体例を表 1 に示す。尚、表中の化合物番号は後述する実施例番号に対応する。また、表中、Ph はフェニル基、Me はメチル基、Pr はプロピル基、<sup>i</sup>Pr はイソプロピル基を表す。

表 1 化合物の具体例

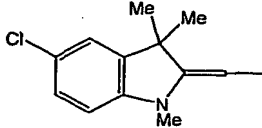
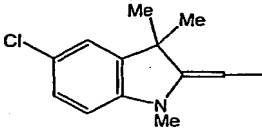
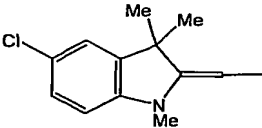
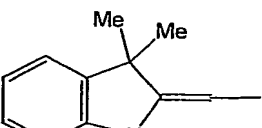
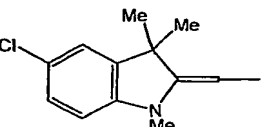
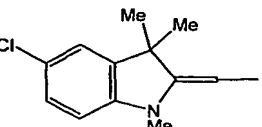
実施例	R <sup>1</sup>	R <sup>2</sup>	A	Q	q
1	Ph	Pr		Al	3
2	Ph	<sup>i</sup> Pr		Al	3
3	Me	Pr		Al	3
4	Ph	Me		Al	3
5	Ph	Me		Al	3
6	Me	<sup>i</sup> Pr		Al	3

表1 化合物の具体例 (続き)

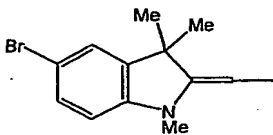
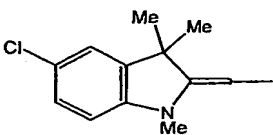
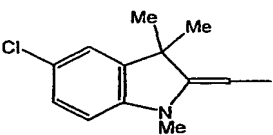
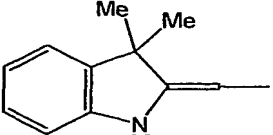
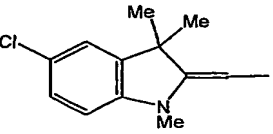
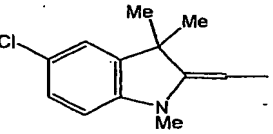
実施例	R <sup>1</sup>	R <sup>2</sup>	A	Q	q
7	Ph	Pr		Al	3
8	3-MeC <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	Me		Al	3
9	4-MeC <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	Me		Al	3
10	3-MeC <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	Pr		Al	3
11	3-MeC <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	Pr		Al	3
12	4-MeC <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	Pr		Al	3

表 1 化合物の具体例 (続き)

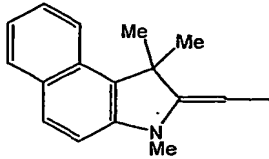
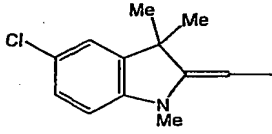
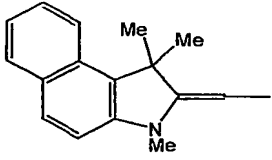
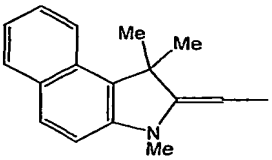
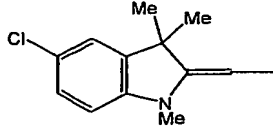
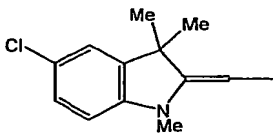
実施例	R <sup>1</sup>	R <sup>2</sup>	A	Q	q
1 3	Ph	Pr		Al	3
1 4	4-BrC <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	Pr		Al	3
1 5	4-BrC <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	Pr		Al	3
1 6	4-ClC <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	Pr		Al	3
1 7	Ph	Ph		Al	3
1 8	4-MeOC <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	Ph		Al	3

表 1 化合物の具体例 (続き)

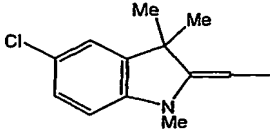
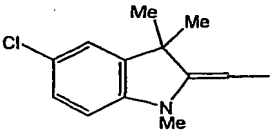
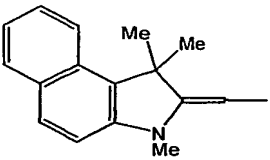
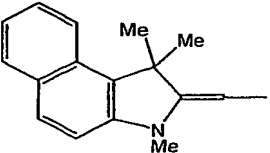
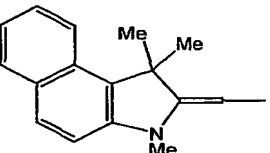
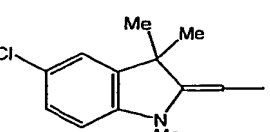
実施例	R <sup>1</sup>	R <sup>2</sup>	A	Q	q
19	4-ClC <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	Pr		Al	3
20	3-ClC <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	Pr		Al	3
21	Ph	CF <sub>3</sub>		Al	3
22	3-ClC <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	Pr		Al	3
23	4-FC <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	Pr		Al	3
24	4-FC <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	Pr		Al	3



表1 化合物の具体例 (続き)

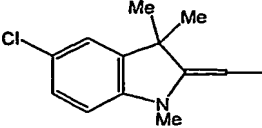
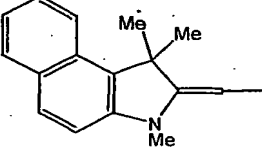
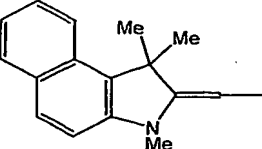
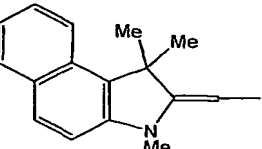
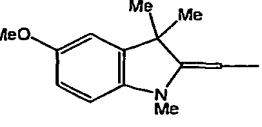
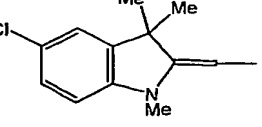
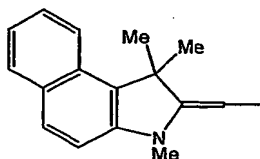
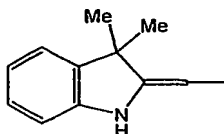
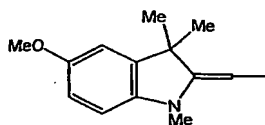
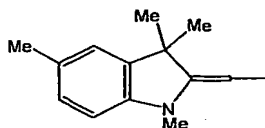
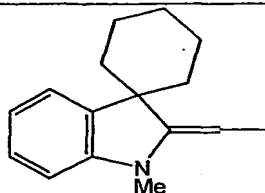
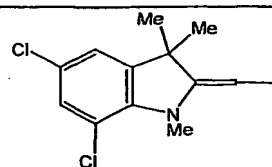
実施例	R <sup>1</sup>	R <sup>2</sup>	A	Q	q
2 5	4-CF <sub>3</sub> C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	Pr		A1	3
2 6	4-ClC <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	Me		A1	3
2 7	4-FC <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	Me		A1	3
2 8	4-CF <sub>3</sub> C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	Pr		A1	3
2 9	Ph	Pr		A1	3
3 0	Ph	CF <sub>3</sub>		A1	3

表 1 化合物の具体例 (続き)

実施例	R <sup>1</sup>	R <sup>2</sup>	A	Q	q
3 1	Me	Me		A1	3
3 2	Ph	Pr		A1	3
3 3	Ph	CF <sub>3</sub>		A1	3
3 4	Ph	CF <sub>3</sub>		A1	3
3 5	Ph	CF <sub>3</sub>		A1	3
3 6	Ph	Pr		A1	3

次に、本発明のスクアリリウム化合物(以下、「本発明の化合物」と表現することもある。)を用いた光記録媒体の構成について記載する。

記録層材料に要求される物性として、光学的特性、熱的特性および耐光性が挙げられる。

5        光学的特性として、好ましくはDVD-R等の記録再生波長である600～700nm、より好ましくは630～690nmに対して短波長側に大きな吸収帯を有し、さらに記録再生波長が上記吸収帯の長波長端近傍にあることが好ましい。これは、記録再生波長である600～700nmにおいて、上記記録層材料が大きな屈折率および所定の消衰係数を有することを意味する。

10        具体的には、上記吸収帯の長波長端近傍の記録再生波長±5nmの波長領域の光に対して、記録層単層の屈折率 $n$ が1.5以上かつ3.0以下でより大きいほうが好ましく、消衰係数 $k$ が0.02以上かつ0.3以下の範囲にあることが好ましい。 $n$ が1.5以上の場合には、反射率および記録変調度がより高くなり、 $n$ が3.0以下の場合には、記録再生波長領域の光で再生エラーが起きにくい。また、 $k$ が0.02以上の場合には、記録感度がより良くなり、 $k$ が0.3以下の場合には、50%以上の反射率をより得やすい。

15        また、クロロホルム溶液の状態で測定された最大吸収波長( $\lambda_{\max}$ )は550～600nmの範囲にあるものが好ましく、さらに、吸光係数が大きいほど屈折率 $n$ も大きくとれるため、該最大吸収波長における $\log \epsilon$  ( $\epsilon$ はモル吸光係数)は5以上のものが好ましい。

20        さらに、熱的特性として、分解温度が特定の温度範囲にあることが好ましい。具体的には分解温度が350℃以下であるものが好ましく、250～350℃の範囲にあるものがより好ましい。分解温度が350℃以下であると、記録レーザー光のパワーを強くする必要がなく、250℃以上であると記録安定性の点で好ましい。

25        さらに、耐光性の点で、繰り返し100万回以上の再生安定性と室内放置下で褪色しない堅牢性があるものが好ましい。

基板形状の好ましい条件は、基板上のトラックピッチが0.7～0.8 $\mu$ mの範囲にあり、溝幅が半値幅で0.18～0.40 $\mu$ mの範囲にあることである。

基板は、深さ1,000～2,500 Åの案内溝を有しているのが好ましい。トラックピッチは、0.7～1.0 μmであるのが好ましく、高容量化の用途には0.7～0.8 μmであるのがより好ましい。溝幅は、半値幅で0.18～0.40 μmが好ましい。0.18 μm以上では十分なトラッキングエラー信号強度を得やすく、また、0.40 μm以下の場合には、記録したときに記録部が横に広がり難く好ましい。

## 1. 光記録媒体の構造

本発明の光記録媒体は、通常の追記型光ディスクであるエアースンドイッチ、または密着貼合わせ構造としてもよく、DVD-R等の追記型光記録媒体の構造としてもよい。

## 2. 各層の必要特性および構成材料例

本発明の光記録媒体は、第1基板と第2基板とを記録層を介して接着剤で貼り合わせた構造を基本構造とする。記録層は、本発明の化合物を含む有機色素層単層でもよく、反射率を高めるため有機色素層と金属反射層との積層でもよい。記録層と基板間には下引き層あるいは保護層を介して層成してもよく、機能向上のためそれらを積層化してもよい。好ましい構造の形態としては、第1基板／有機色素層／金属反射層／保護層／接着層／第2基板構造等が挙げられる。

### a. 基板

用いる基板は、基板側より記録再生を行なう場合、使用するレーザ光の波長に対して透明でなければならず、記録層側から記録再生を行なう場合には、基板が透明である必要はない。基板材料としては、例えば、ポリエステル、アクリル樹脂、ポリアミド、ポリカーボネート樹脂、ポリオレフィン樹脂、フェノール樹脂、エポキシ樹脂、ポリイミド等のプラスチック、ガラス、セラミック、または金属等を用いることができる。尚、基板の表面にトラッキング用の案内溝や案内ピット、さらにアドレス信号などのプリフォーマット等が形成されていてもよい。

## b. 記録層

記録層は、レーザ光の照射により何らかの光学的変化を生じ、その変化により情報を記録するものであり、この記録層中には本発明の化合物が含有されていることが必要であって、記録層の形成に当たっては本発明の化合物のうちの1種を  
5 単独で、または2種以上を組合わせて用いてもよい。

さらに、本発明の化合物は光学特性、記録感度、信号特性等の向上の目的で他の有機色素、金属または金属化合物と混合または積層化して用いてもよい。有機色素の例としては、ポリメチン色素、ナフトロシアニン系、フタロシアニン系、スクアリリウム系、クロコニウム系、ピリリウム系、ナフトキノ系、アントラ  
10 キノン系（インダンスレン系）、キサンテン系、トリフェニルメタン系、アズレン系、テトラヒドロコリン系、フェナンスレン系、トリフェノチアジン系染料、および金属錯体化合物等が挙げられる。金属および金属化合物の例としてはIn、Te、Bi、Se、Sb、Ge、Sn、Al、Be、TeO<sub>2</sub>、SnO、As、Cd等が挙げられ、それぞれを分散混合あるいは積層の形態で用いることができる。  
15

さらに本発明の化合物に光安定化剤を混合することにより、耐光性を飛躍的に向上させることが可能である。光安定化剤としては、金属錯体および芳香族アミンが好ましい。具体的な光安定化剤の例は後に記す（表2および表3を参照）。

本発明の化合物に対する光安定化剤の混合比は、5～40重量%が好ましい。5重量%以上では光安定化の効果が高く、40重量%以下であると記録再生特性の点で好ましい。  
20

さらに、本発明の化合物に高分子材料、例えば、アイオノマー樹脂、ポリアミド樹脂、ビニル系樹脂、天然高分子、シリコン、液状ゴム等の種々の材料もしくはシランカップリング剤等を分散混合してもよいし、特性改良の目的で、添加  
25 剤として安定剤（例えば、遷移金属錯体）、分散剤、難燃剤、滑剤、帯電防止剤、界面活性剤、可塑剤等を一緒に用いることもできる。

記録層の形成は、蒸着、スパッタリング、CVDまたは溶剤塗布等の通常の手段によって行うことができる。塗布法を用いる場合には、本発明の化合物に必要な  
に応じて前記のごとき添加剤等を加えた染料を、有機溶剤に溶解して、スプレー、

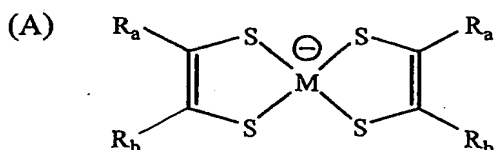
ローラーコーティング、ディッピングおよびスピンコーティング等の慣用のコーティング法によって行うことができる。

用いられる有機溶媒としては、一般にメタノール、エタノール、イソプロピルアルコール等のアルコール類、アセトン、メチルエチルケトン、シクロヘキサノン等のケトン類、N,N-ジメチルホルムアミド、N,N-ジメチルアセトアミド等のアミド類、ジメチルスルホキシド等のスルホキシド類、テトラヒドロフラン、ジオキサン、ジエチルエーテル、エチレングリコールモノメチルエーテル等のエーテル類、酢酸メチル、酢酸エチル等のエステル類、クロロホルム、塩化メチレン、ジクロロエタン、四塩化炭素、トリクロロエタン等の脂肪族ハロゲン化炭化水素類、ベンゼン、キシレン、モノクロロベンゼン、ジクロロベンゼン等の芳香族類、メトキシエタノール、エトキシエタノール等のセロソルブ類、ヘキサン、ペンタン、シクロヘキサン、メチルシクロヘキサン等の炭化水素類等が挙げられる。

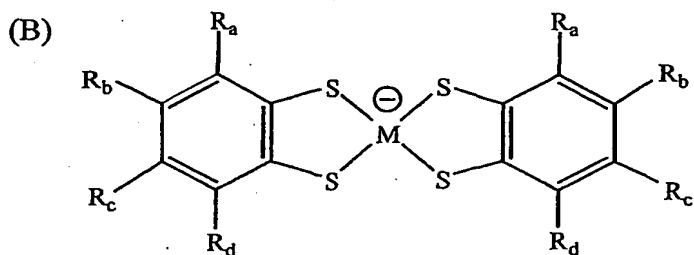
記録層の膜厚は、好ましくは $100\text{Å} \sim 10\mu\text{m}$ 、より好ましくは $200\text{Å} \sim 2,000\text{Å}$ である。

以下に、本発明の化合物と併用される光安定化剤の具体例を示す。

1) 金属錯体系光安定化剤 (表2 参照)



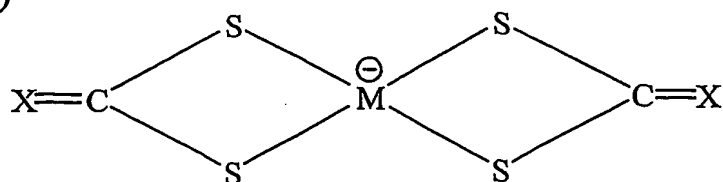
$R_a$ および $R_b$ は同一または異なって、水素原子、置換基を有していてもよいアルキル基、アリール基または複素環基を表す。



$R_a$ 、 $R_b$ 、 $R_c$ および $R_d$ は同一または異なって、水素原子、ハロゲン原子、直接的にまたは2価の連結基を介して間接的に結合するアルキル基、アリール基、

環状アルキル基または複素環基を表す。

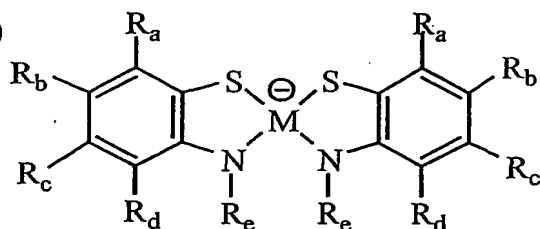
(C)



XはO、Sまたは $CR_aR_b$ を表し、 $R_a$ および $R_b$ は同一または異なって、CN、 $COR_c$ 、 $COOR_d$ 、 $CONR_eR_f$ 、 $SO_2R_g$ 、または5員環もしくは6員環を形成するのに必要な原子群を表し、 $R_c \sim R_g$ は同一または異なって、置換基を有していてもよいアルキル基またはアリール基を表す。

5

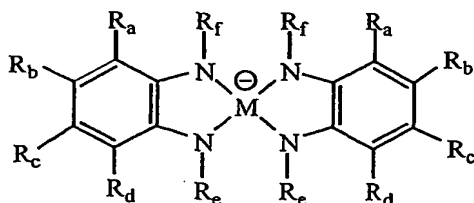
(D)



$R_a$ 、 $R_b$ 、 $R_c$ および $R_d$ は同一または異なって、水素原子、ハロゲン原子、直接的にまたは2価の連結基を介して間接的に結合するアルキル基、アリール基、環状アルキル基または複素環基を表し、 $R_e$ は、水素原子、アルキル基、アリール基、アシル基、カルボキシ基、アルコキシカルボニルアルキル基またはスルホ基を表す。

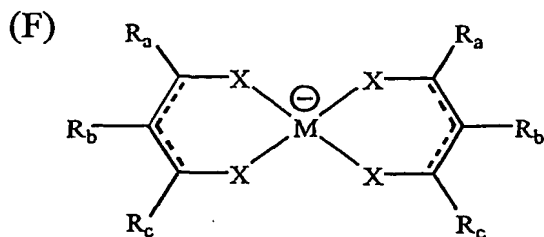
10

(E)



$R_a$ 、 $R_b$ 、 $R_c$ および $R_d$ は同一または異なって、水素原子、ハロゲン原子、直接的にまたは2価の連結基を介して間接的に結合するアルキル基、アリール基、環状アルキル基または複素環基を表し、 $R_e$ および $R_f$ は同一または異なって、水素原子、アルキル基、アリール基、アシル基、カルボキシ基またはスルホ基を表す。

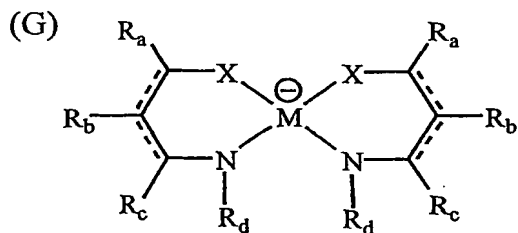
15



XはOまたはSを表す。R<sub>a</sub>、R<sub>b</sub>およびR<sub>c</sub>は同一または異なって、直接的にまたはオキシ基、チオ基またはアミノ基を介して結合する置換基を有していてもよいアルキル基、アリール基または環状アルキル基を表し、



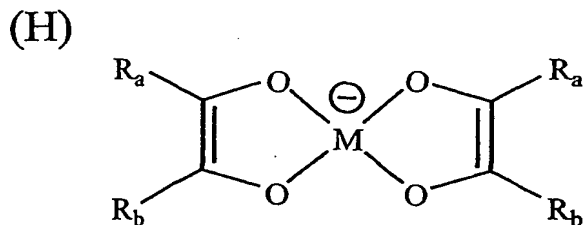
5 は、C=C-CまたはC-C=Cを表す。



XはOまたはSを表す。R<sub>a</sub>、R<sub>b</sub>およびR<sub>c</sub>は同一または異なって、直接的にまたはオキシ基、チオ基またはアミノ基を介して結合する置換基を有していてもよいアルキル基、アリール基または環状アルキル基を表し、R<sub>d</sub>はアルキル基またはアリール基を表し、

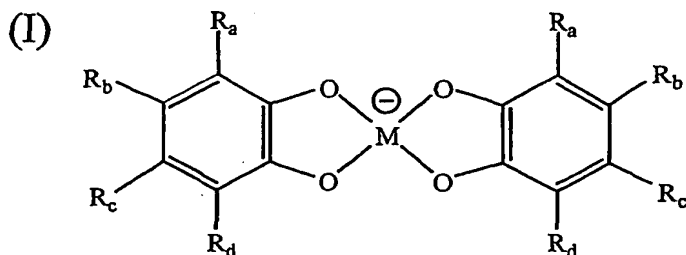


10 は、C=C-CまたはC-C=Cを表す。



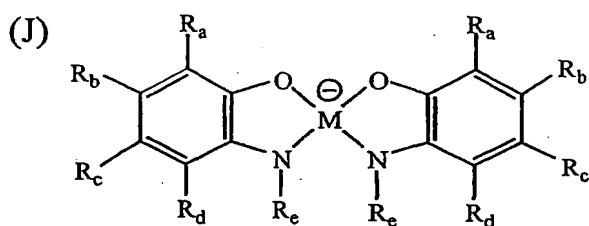
R<sub>a</sub>およびR<sub>b</sub>は同一または異なって、水素原子、置換基を有していてもよいアルキル基、アリール基または複素環基を表す。





$R_a$ 、 $R_b$ 、 $R_c$ および $R_d$ は同一または異なって、水素原子、ハロゲン原子、直接的にまたは2価の連結基を介して間接的に結合するアルキル基、アリール基、環状アルキル基または複素環基を表す。

5



$R_a$ 、 $R_b$ 、 $R_c$ および $R_d$ は同一または異なって、水素原子、ハロゲン原子、直接的にまたは2価の連結基を介して間接的に結合するアルキル基、アリール基、環状アルキル基または複素環基を表し、 $R_e$ は、水素原子、アルキル基、アリール基、アシル基、カルボキシ基またはスルホ基を表す。

10

上記の式 (A) ~ (J) において、MはNi、Pd、Pt、Cu、Co等の遷移金属を表し、電荷を持って、カチオンと塩を形成してもよく、さらにはMの上下に他の配位子が結合していてもよく、これらの塩も光安定化剤として使用することができる。式 (A) ~ (J) 中のアルキル基、環状アルキル基、アリール基、複素環基等またはこれらの基の置換基としては前記と同様のものが挙げられる。

15

さらに好ましい具体例を表2に示す。

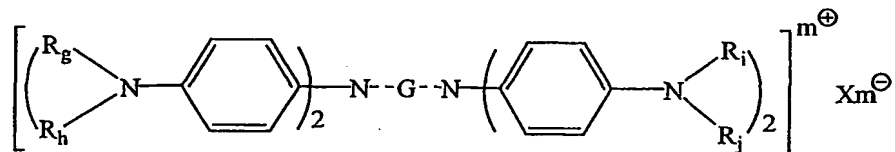
表2 金属錯体系光安定化剤例

金属錯体 No.	該当 構造	R <sub>a</sub>	R <sub>b</sub>	R <sub>c</sub>	R <sub>d</sub>	R <sub>e</sub>	R <sub>f</sub>	X	M	対カチ オン
1	(A)	Ph	Ph	—	—	—	—	—	Cu	NBu <sub>4</sub>
2	(A)	C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	—	—	—	—	—	Ni	—
3	(B)	Cl	H	Cl	Cl	—	—	—	Ni	NBu <sub>4</sub>
4	(B)	H	OCH <sub>3</sub>	H	H	—	—	—	Cu	—
5	(C)	—	—	—	—	—	—	O	Co	NBu <sub>4</sub>
6	(C)	—	—	—	—	—	—	S	Ni	CN
7	(D)	H	OCH <sub>3</sub>	H	H	CH <sub>2</sub> COOEt	—	—	Pd	NBu <sub>4</sub>
8	(D)	H	H	H	H	CH <sub>3</sub>	—	—	Ni	PBu <sub>4</sub>
9	(D)	H	CH <sub>3</sub>	H	H	CH <sub>3</sub>	—	—	Pt	NPe <sub>4</sub>
10	(E)	H	H	H	H	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	—	Ni	NBu <sub>4</sub>
11	(E)	H	OCH <sub>3</sub>	H	H	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	—	Pt	NEt <sub>4</sub>
12	(F)	H	H	H	—	—	—	O	Cu	NBu <sub>4</sub>
13	(F)	H	H	H	—	—	—	O	Ni	PBu <sub>4</sub>
14	(F)	H	Ph	H	—	—	—	S	Ni	NOc <sub>4</sub>
15	(G)	H	H	H	H	—	—	O	Ni	NBu <sub>4</sub>
16	(G)	H	H	H	H	—	—	S	Ni	PEt <sub>4</sub>
17	(H)	Ph	Ph	—	—	—	—	—	Pd	NBu <sub>4</sub>
18	(I)	H	H	H	H	—	—	—	Ni	NBu <sub>4</sub>
19	(I)	H	OCH <sub>3</sub>	H	H	—	—	—	Ni	PEt <sub>4</sub>
20	(J)	H	H	H	H	CH <sub>3</sub>	—	—	Ni	NBu <sub>4</sub>
21	(J)	H	H	H	H	C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	—	—	Ni	PBu <sub>4</sub>
22	(J)	H	CH <sub>3</sub>	H	H	C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	—	—	Cu	NOc <sub>4</sub>

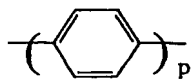
Et : エチル基、Bu : ブチル基、Pe : ペンチル基、Oc : オクチル基、Ph : フェニル基

## 2) 芳香族アミン系光安定化剤 (表 3 参照)

下記の化合物を使用することができる。



[式中、 $R_g$ 、 $R_h$ 、 $R_i$ および $R_j$ は同一または異なって、それぞれ水素原子、または置換基を有していてもよいアルキル基を表し、 $X$ は酸アニオンを表し、 $G$ は、 $m$ が1または2の場合、



( $p$ は1または2である。) であるか、または  
 $m$ が2の場合、

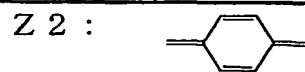
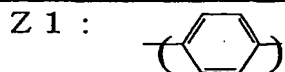


を表し、存在するすべての芳香族環は、炭素数1～6のアルキル基、炭素数1～6のアルコキシ基、ハロゲン原子または水酸基によって置換されていてもよい。]

さらに好ましい具体例を表3に示す。

表3 アミニウム、イモニウムおよびジイモニウム化合物例

化合物No.	R <sub>g</sub>	R <sub>h</sub>	R <sub>i</sub>	R <sub>j</sub>	G	X	m
101	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	Z1、p=2	ClO <sub>4</sub>	1
102	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	Z1、p=1	SbF <sub>6</sub>	1
103	C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	Z1、p=1	Br	1
104	C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	Z1、p=2	PF <sub>6</sub>	1
105	C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	Z1、p=1	ClO <sub>4</sub>	1
106	C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	H	C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	H	Z1、p=1	ClO <sub>4</sub>	1
107	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	Z1、p=2	Cl	1
108	C <sub>6</sub> H <sub>13</sub>	H	C <sub>6</sub> H <sub>13</sub>	H	Z1、p=1	SbF <sub>6</sub>	1
109	C <sub>6</sub> H <sub>13</sub>	H	C <sub>6</sub> H <sub>13</sub>	H	Z1、p=1	ClO <sub>4</sub>	1
110	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	Z1、p=1	SbF <sub>6</sub>	1
111	C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	Z1、p=2	ClO <sub>4</sub>	1
112	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	Z2	PF <sub>6</sub>	2
113	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	Z2	ClO <sub>4</sub>	2
114	C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	Z2	SbF <sub>6</sub>	2
115	C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	H	C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	H	Z2	AsF <sub>6</sub>	2
116	C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	Z2	I	2
117	C <sub>6</sub> H <sub>13</sub>	H	C <sub>6</sub> H <sub>13</sub>	H	Z2	ClO <sub>4</sub>	2



## c. 下引き層

下引き層は、(1) 接着性の向上、(2) 水またはガス等のバリアー、(3) 記録層の保存安定性の向上、(4) 反射率の向上、(5) 溶剤からの基板の保護、(6) 案内溝、案内ピット、プレフォーマットの形成等を目的として使用される。

- 5 (1) の目的に対しては、高分子材料、例えば、アイオノマー樹脂、ポリアミド樹脂、ビニル樹脂、天然樹脂、天然高分子、シリコーン、液状ゴム等の種々の高分子化合物、およびシランカップリング剤等を用いることができ、(2) および
- (3) の目的に対しては、上記高分子材料以外に無機化合物、例えば、 $\text{SiO}$ 、 $\text{MgF}$ 、 $\text{SiO}_2$ 、 $\text{TiO}$ 、 $\text{ZnO}$ 、 $\text{TiN}$ 、 $\text{SiN}$ 等を用いることができ、さ
- 10 らに金属または半金属、例えば、 $\text{Zn}$ 、 $\text{Cu}$ 、 $\text{Ni}$ 、 $\text{Cr}$ 、 $\text{Ge}$ 、 $\text{Se}$ 、 $\text{Au}$ 、 $\text{Ag}$ 、 $\text{Al}$ 等を用いることができる。また、(4) の目的に対しては、金属、例えば、 $\text{Al}$ 、 $\text{Au}$ 、 $\text{Ag}$ 等、または金属光沢を有する有機薄膜、例えば、メチン染料、キサンテン系染料等を用いることができ、(5) および(6) の目的に対しては、紫外線硬化樹脂、熱硬化樹脂、熱可塑性樹脂等を用いることができる。
- 15 下引き層の膜厚は、好ましくは $0.01 \sim 30 \mu\text{m}$ 、より好ましくは $0.05 \sim 10 \mu\text{m}$ である。

## d. 金属反射層

- 金属反射層の材料としては、単体で高反射率の得られる腐食されにくい金属、
- 20 半金属等が挙げられる。具体例としては、 $\text{Au}$ 、 $\text{Ag}$ 、 $\text{Cr}$ 、 $\text{Ni}$ 、 $\text{Al}$ 、 $\text{Fe}$ 、 $\text{Sn}$ 等が挙げられるが、反射率および生産性の点から、 $\text{Au}$ 、 $\text{Ag}$ および $\text{Al}$ が最も好ましく、これらの金属または半金属は単独で使用してもよく、あるいは2種の合金として使用してもよい。

- 膜形成法としては蒸着、スパッタリング等が挙げられ、膜厚としては $50 \sim 5,000 \text{ \AA}$ が好ましく、 $100 \sim 3,000 \text{ \AA}$ であるのがより好ましい。
- 25

## e. 保護層、基板面ハードコート層

保護層および基板面ハードコート層は、(1) 記録層(反射吸収層)の傷、ホコリ、汚れ等からの保護、(2) 記録層(反射吸収層)の保存安定性の向上、

(3) 反射率の向上等を目的として使用される。これらの目的に対しては、前記下引き層に示した材料を用いることができる。また、無機材料として、SiO、SiO<sub>2</sub>等を用いることができ、有機材料としては、ポリメチルアクリレート、ポリカーボネート、ポリスチレン、ポリエステル、ビニル樹脂、セルロース、脂肪族炭化水素、天然ゴム、スチレン-ブタジエン、クロロプレンゴム、ワックス、アルキッド、乾性油、ロジン等の熱軟化性樹脂、エポキシ樹脂、フェノール樹脂、ポリウレタン樹脂、メラミン樹脂、ユリア樹脂等の熱硬化性樹脂、ポリエステルアクリレート、エポキシアクリレート、ウレタンアクリレート、シリコンアクリレート等の紫外線硬化樹脂等が挙げられるが、中でも紫外線硬化樹脂が生産性に優れている点で好ましく使用できる。

保護層または基板面ハードコート層の膜厚は、0.01～30 μmであるのが好ましく、0.05～10 μmであるのがより好ましい。本発明において、前記下引き層、保護層および基板面ハードコート層には、記録層の場合と同様に、安定剤、分散剤、難燃剤、滑剤、帯電防止剤、界面活性剤、可塑剤等を含むことができる。

#### f. 保護基板

保護基板はこの保護基板側からレーザ光を照射する場合、使用レーザ光の波長に対し透明でなくてはならず、単なる保護板として用いる場合、透明性は問わない。使用可能な材料は基板材料と全く同様であり、ポリエステル、アクリル樹脂、ポリアミド、ポリカーボネート樹脂、ポリオレフィン樹脂、フェノール樹脂、エポキシ樹脂、ポリイミド等のプラスチック、ガラス、セラミック、または金属等を用いることができる。

#### g. 接着材、接着層

2枚の記録媒体を接着できる材料ならば何でもよく、生産性を考慮すると、紫外線硬化型もしくはホットメルト型接着剤が好ましい。

発明を実施するための最良の形態

次に本発明を実施例によりさらに具体的に説明するが、本発明は、これらの実施例に限定されるものではない。

#### A. スクアリリウム化合物の合成

##### 実施例 1

3, 4-ジメトキシ-3-シクロブテン-1, 2-ジオン 8.95 g、1-フェニル-3-プロピルピラゾリン-5-オン 12.74 g をメタノール 150 ml に溶かした。この溶液に、炭酸カリウム 8.71 g を加え、25℃で1時間攪拌した。反応後、析出物を濾取した。得られた固体を炭酸カリウム 3 g と水 130 ml との混合物に加え、50℃で5時間反応させた。反応終了後、1 mol/l 塩酸水溶液 100 ml を加え、不溶物を濾取した。得られた固体に、n-ブタノール 90 ml、トルエン 45 ml および 5-クロロ-1, 3, 3-トリメチル-2-メチレンインドリン 9.30 g を加え、110℃で5時間処理した。その後、メタノール 100 ml を加え、80℃で1時間反応させた後、析出物を濾取した。得られた固体に、酢酸エチル 175 ml、酢酸 17.5 ml、アルミニウムトリス（エチルアセトアセテート） 4.97 g を加え、50℃で2時間反応させ、不溶物を濾取することにより 13.75 g の化合物 1 を得た。

元素分析 ( $C_{24}H_{25}AlCl_3N_9O_9$ ) : 理論値(%) C 67.81, H 5.08, N 8.47

実測値(%) C 67.71, H 4.89, N 8.46

$^1H$  NMR  $\delta$  ( $CDCl_3$ ) ppm : 0.96 (3H, t,  $J = 7.3$  Hz), 1.02 (3H, t,  $J = 7.4$  Hz), 1.04 (3H, t,  $J = 7.3$  Hz), 1.26-1.81 (24H, m), 2.81-3.12 (6H, m), 3.40 (3H, s), 3.44 (6H, m), 5.63 (2H, m), 5.70 (1H, s), 6.86-6.88 (3H, m), 7.02-7.26 (15H, m), 7.83-7.97 (6H, m).

IR (KBr)  $cm^{-1}$  : 2958, 1753, 1633, 1081, 794.

##### 実施例 2

1-フェニル-3-プロピルピラゾリン-5-オンの代わりに 1-フェニル-3-イソプロピルピラゾリン-5-オンを用いる以外は実施例 1 と同様の操作を行い、9.84 g の化合物 2 を得た。

元素分析 ( $C_{84}H_{75}AlCl_3N_9O_9$ ) : 理論値(%) C 67.81, H 5.08, N 8.47

実測値(%) C 67.60, H 4.97, N 8.38

$^1H$  NMR  $\delta$  ( $CDCl_3$ ) ppm : 1.22-1.35 (18H, m), 1.37-1.62 (18H, m),  
3.38 (3H, m), 3.66-3.89 (3H, m), 5.61 (2H, m), 5.68 (1H, s), 6.85-6.87  
5 (3H, m), 7.00-7.52 (15H, m), 7.86-7.98 (6H, m).

IR (KBr)  $cm^{-1}$  : 2966, 1764, 1570, 1085, 793.

### 実施例 3

1-フェニル-3-プロピルピラゾリン-5-オンの代わりに1-メチル-3-  
10 -プロピルピラゾリン-5-オンを用いる以外は実施例1と同様の操作を行い、  
3.44gの化合物3を得た。

元素分析 ( $C_{69}H_{69}AlCl_3N_9O_9$ ) : 理論値(%) C 63.67, H 5.34, N 9.68

実測値(%) C 63.81, H 5.57, N 9.46

IR (KBr)  $cm^{-1}$  : 2960, 1763, 1587, 1099, 798.

15

### 実施例 4

1-フェニル-3-プロピルピラゾリン-5-オンの代わりに1-フェニル-  
3-メチルピラゾリン-5-オンを用い、5-クロロ-1, 3, 3-トリメチル  
-2-メチレンインドリンの代わりに1, 3, 3-トリメチル-2-メチレンイ  
20 ンドリンを用いる以外は実施例1と同様の操作を行い、0.68gの化合物4を  
得た。

元素分析 ( $C_{78}H_{66}AlN_9O_9$ ) : 理論値(%) C 72.04, H 5.12, N 9.69

実測値(%) C 71.95, H 5.11, N 9.42

$^1H$  NMR  $\delta$  ( $CDCl_3$ ) ppm : 1.60 (18H, m), 2.42 (3H, s), 2.52 (3H, s),  
25 2.64 (3H, s), 3.48 (6H, m), 3.58 (3H, m), 5.65 (2H, m), 5.74 (1H, s), 6.  
97-7.30 (21H, m), 7.82-8.01 (6H, m).

IR (KBr)  $cm^{-1}$  : 2964, 1763, 1601, 1095, 798.

### 実施例 5



1-フェニル-3-プロピルピラゾリン-5-オンの代わりに3-メチル-1-フェニルピラゾリン-5-オンを用いる以外は実施例1と同様の操作を行い、0.99gの化合物5を得た。

元素分析 ( $C_{78}H_{63}AlCl_3N_9O_9$ ) : 理論値(%) C 66.74, H 4.52, N 9.98

5 実測値(%) C 65.61, H 4.59, N 9.74

$^1H$  NMR  $\delta$  ( $CDCl_3$ ) ppm: 1.64 (18H, m), 2.44 (3H, s), 2.54 (3H, s), 2.62 (3H, s), 3.42 (6H, m), 3.46 (3H, m), 5.60 (2H, m), 5.69 (1H, s), 6.87-6.89 (3H, m), 7.00-7.34 (15H, m), 7.80-7.97 (6H, m).

IR (KBr)  $cm^{-1}$ : 2966, 1763, 1600, 1091, 793.

10

#### 実施例6

1-フェニル-3-プロピルピラゾリン-5-オンの代わりに1-メチル-3-イソプロピルピラゾリン-5-オンを用いる以外は実施例1と同様の操作を行い、0.70gの化合物6を得た。

15 元素分析 ( $C_{69}H_{69}AlCl_3N_9O_9$ ) : 理論値(%) C 63.67, H 5.34, N 9.56

実測値(%) C 63.67, H 5.55, N 9.68

$^1H$  NMR  $\delta$  ( $CDCl_3$ ) ppm: 1.24-1.31 (18H, m), 1.57-1.88 (18H, m), 3.13 (9H, m), 3.45 (3H, m), 3.74-3.81 (3H, m), 5.71 (2H, m), 6.85-6.87 (3H, m), 7.17-7.27 (6H, m).

20 IR (KBr)  $cm^{-1}$ : 2966, 1763, 1610, 1166, 798.

#### 実施例7

5-クロロ-1,3,3-トリメチル-2-メチレンインドリンの代わりに5-ブロモ-1,3,3-トリメチル-2-メチレンインドリン2.65gを用いる以外は実施例1と同様にして、4.23gの化合物7を得た。

25 元素分析 ( $C_{84}H_{75}AlBr_3N_9O_9$ ) : 理論値(%) C 62.23, H 4.66, N 7.78

実測値(%) C 62.34, H 4.65, N 7.80

$^1H$  NMR  $\delta$  ( $CDCl_3$ ) ppm: 0.94-1.07 (9H, m), 1.56-1.81 (24H, m), 2.81-3.12 (6H, m), 3.39-3.43 (9H, m), 5.63-5.70 (3H, m), 6.81-6.83 (3H, m),

7.01-7.24 (12H, m), 7.38-7.41 (3H, m), 7.82-7.96 (6H, m).

I R (K B r)  $\text{cm}^{-1}$ : 2960, 1765, 1603, 1074, 1012.

#### 実施例 8

- 5        1-フェニル-3-プロピルピラゾリン-5-オンの代わりに3-メチル-1-(3-メチルフェニル)ピラゾリン-5-オン 3.76gを用いる以外は実施例1と同様にして、5.60gの化合物8を得た。

元素分析 ( $\text{C}_{81}\text{H}_{69}\text{AlCl}_3\text{N}_9\text{O}_9$ ) : 理論値(%) C 65.69, H 4.81, N 8.62

実測値(%) C 65.97, H 4.71, N 8.35

- 10        I R (K B r)  $\text{cm}^{-1}$ : 2927, 1763, 1635, 1082, 1009.

#### 実施例 9

- 15        1-フェニル-3-プロピルピラゾリン-5-オンの代わりに3-メチル-1-(4-メチルフェニル)ピラゾリン-5-オン 3.76gを用いる以外は実施例1と同様にして、5.97gの化合物9を得た。

元素分析 ( $\text{C}_{81}\text{H}_{69}\text{AlCl}_3\text{N}_9\text{O}_9$ ) : 理論値(%) C 67.56, H 4.81, N 8.72

実測値(%) C 67.29, H 4.71, N 8.50

I R (K B r)  $\text{cm}^{-1}$ : 2926, 1763, 1635, 1084, 939.

#### 20        実施例 10

- 25        1-フェニル-3-プロピルピラゾリン-5-オンの代わりに1-(3-メチルフェニル)-3-プロピルピラゾリン-5-オン 5.41gを用い、5-クロロ-1,3,3-トリメチル-2-メチレンインドリンの代わりに1,3,3-トリメチル-2-メチレンインドリン 3.59gを用いる以外は実施例1と同様にして、5.09gの化合物10を得た。

元素分析 ( $\text{C}_{87}\text{H}_{84}\text{AlN}_9\text{O}_9$ ) : 理論値(%) C 73.24, H 5.93, N 8.84

実測値(%) C 73.18, H 5.78, N 8.78

$^1\text{H}$  NMR  $\delta$  ( $\text{CDCl}_3$ ) p p m: 0.94-1.04 (9H, m), 1.53-1.78 (24H, m), 2.12-2.24 (9H, m), 2.75-3.11 (6H, m), 3.46 (9H, m), 5.65-5.75 (3H, m), 6.8

4-6.86 (3H, m), 6.93-7.05 (9H, m), 7.11-7.15 (3H, m), 7.25-7.31 (3H, m),  
7.60-7.85 (6H, m).

I R (K B r)  $\text{cm}^{-1}$  : 2960, 1763, 1635, 1072, 939.

#### 5 実施例 1 1

1-フェニル-3-プロピルピラゾリン-5-オンの代わりに1-(3-メチル  
フェニル)-3-プロピルピラゾリン-5-オン1.94gを用いる以外は実施例  
1と同様にして、2.89gの化合物11を得た。

元素分析 ( $\text{C}_{27}\text{H}_{21}\text{AlCl}_3\text{N}_3\text{O}_9$ ) : 理論値(%) C 68.30, H 5.93, N 8.24

10 実測値(%) C 68.24, H 5.63, N 8.44

$^1\text{H}$  NMR  $\delta$  ( $\text{CDCl}_3$ ) ppm : 0.94-1.07 (9H, m), 1.39-1.81 (24H, m), 2.  
14-2.25 (9H, m), 2.77-3.11 (6H, m), 3.42-3.45 (9H, m), 5.60-5.70 (3H, m),  
6.84-6.88 (6H, m), 6.99-7.07 (6H, m), 7.23-7.27 (3H, m), 7.59-7.81 (6H,  
m).

15 I R (K B r)  $\text{cm}^{-1}$  : 2960, 1763, 1637, 1072, 941.

#### 実施例 1 2

1-フェニル-3-プロピルピラゾリン-5-オンの代わりに1-(4-メチル  
フェニル)-3-プロピルピラゾリン-5-オン5.41gを用いる以外は実施例  
20 1と同様にして、4.75gの化合物12を得た。

元素分析 ( $\text{C}_{27}\text{H}_{21}\text{AlCl}_3\text{N}_3\text{O}_9$ ) : 理論値(%) C 68.30, H 5.34, N 8.24

実測値(%) C 68.50, H 5.50, N 8.44

$^1\text{H}$  NMR  $\delta$  ( $\text{CDCl}_3$ ) ppm : 0.94-1.06 (9H, m), 1.42-1.78 (24H, m), 2.  
21 (9H, s), 2.81-3.11 (6H, m), 3.38-3.44 (9H, m), 5.62-5.69 (3H, m), 6.8  
25 5-7.02 (12H, m), 7.23-7.26 (3H, m), 7.66-7.81 (6H, m).

I R (K B r)  $\text{cm}^{-1}$  : 2960, 1763, 1635, 1074, 937.

#### 実施例 1 3

5-クロロ-1, 3, 3-トリメチル-2-メチレンインドリンの代わりに1,

3, 3-トリメチル-2-メチレン-4, 5-ベンゾインドリン 1. 40gを用いる以外は実施例1と同様にして、2. 61gの化合物13を得た。

元素分析 ( $C_{96}H_{84}AlN_9O_9$ ) : 理論値(%) C 75.13, H 5.52, N 8.21

実測値(%) C 75.37, H 5.43, N 7.98

5  $^1H$  NMR  $\delta$  ( $CDCl_3$ ) ppm: 0.92-1.04 (9H, m), 1.53-1.95 (24H, m), 2.80-3.30 (6H, m), 3.59-3.66 (9H, m), 5.78-5.92 (3H, m), 6.96-7.29 (12H, m), 7.37-8.24 (21H, m).

IR (KBr)  $cm^{-1}$ : 2960, 1763, 1632, 1074.

#### 10 実施例14

1-フェニル-3-プロピルピラゾリン-5-オンの代わりに1-(4-ブロモフェニル)-3-プロピルピラゾリン-5-オン5.84gを用いる以外は実施例1と同様にして、7.33gの化合物14を得た。

元素分析 ( $C_{84}H_{72}AlBr_3Cl_3N_9O_9$ ) : 理論値(%) C 58.50, H 4.21, N 7.31

15 実測値(%) C 58.37, H 4.30, N 7.07

$^1H$  NMR  $\delta$  ( $CDCl_3$ ) ppm: 0.98-1.03 (9H, m), 1.60-1.77 (24H, m), 2.83-3.09 (6H, m), 3.47 (9H, br s), 5.66-5.71 (3H, m), 6.88-6.93 (3H, m), 7.14-7.20 (3H, m), 7.27-7.29 (9H, m), 7.78-7.83 (6H, m).

IR (KBr)  $cm^{-1}$ : 2929, 1765, 1070.

20

#### 実施例15

1-フェニル-3-プロピルピラゾリン-5-オンの代わりに1-(4-ブロモフェニル)-3-プロピルピラゾリン-5-オン5.84gを用い、5-クロロ-1, 3, 3-トリメチル-2-メチレンインドリンの代わりに1, 3, 3-トリメチル-2-メチレン-4, 5-ベンゾインドリン4.18gを用いる以外は実施例1と同様にして、5.48gの化合物15を得た。

25

元素分析 ( $C_{96}H_{81}AlBr_3N_9O_9$ ) : 理論値(%) C 65.09, H 4.61, N 7.12

実測値(%) C 64.95, H 4.68, N 6.89

$^1H$  NMR  $\delta$  ( $CDCl_3$ ) ppm: 0.96-1.07 (9H, m), 1.48-1.93 (24H, m), 2.

87-3.03 (6H, m), 3.61-3.72 (9H, m), 5.90-5.97 (3H, m), 7.15-7.29 (9H, m),  
7.31-7.47 (6H, m), 7.58-7.68 (3H, m), 7.81-8.05 (12H, m).

I R (K B r)  $\text{cm}^{-1}$ : 2929, 1763.

## 5 実施例 16

1-フェニル-3-プロピルピラゾリン-5-オンの代わりに1-(4-クロロ  
フェニル)-3-メチルピラゾリン-5-オン9.47gを用い、5-クロロ-1,  
3, 3-トリメチル-2-メチレンインドリンの代わりに1, 3, 3-トリメチ  
ル-2-メチレン-4, 5-ベンゾインドリン4.60gを用いる以外は実施例 1  
10 と同様にして、8.14gの化合物 16を得た。

元素分析 ( $\text{C}_{96}\text{H}_{81}\text{AlCl}_3\text{N}_9\text{O}_9$ ) : 理論値(%) C 70.39, H 4.98, N 7.70

実測値(%) C 69.99, H 5.04, N 7.48

$^1\text{H}$  NMR  $\delta$  ( $\text{CDCl}_3$ ) p p m: 0.96-1.07 (9H, m), 1.51-1.94 (24H, m), 2.  
86-3.23 (6H, m), 3.61-3.71 (9H, m), 5.88-5.97 (3H, m), 7.00-7.14 (6H, m),  
15 7.20-7.33 (3H, m), 7.40-8.12 (21H, m).

I R (K B r)  $\text{cm}^{-1}$ : 2931, 1763, 947.

## 実施例 17

1-フェニル-3-プロピルピラゾリン-5-オンの代わりに1, 3-ジフェ  
20 ニルピラゾリン-5-オン15.36gを用いる以外は実施例 1 と同様にして、  
14.22gの化合物 17を得た。

$^1\text{H}$  NMR  $\delta$  ( $\text{CDCl}_3$ ) p p m: 1.57 (18H, br s), 3.40 (9H, br s), 5.70  
(3H, m), 6.80-6.87 (3H, m), 7.00-7.52 (27H, m), 7.65-7.80 (3H, m), 7.99-  
8.10 (6H, m).

25

## 実施例 18

1-フェニル-3-プロピルピラゾリン-5-オンの代わりに3-(4-メトキ  
シフェニル)-3-フェニルピラゾリン-5-オン13.31gを用いる以外は実  
施例 1 と同様にして、7.30gの化合物 18を得た。

$^1\text{H}$  NMR  $\delta$  ( $\text{CDCl}_3$ ) ppm: 1.58 (18H, br s), 3.39–3.68 (18H, m), 5.68 (3H, m), 6.57–6.86 (9H, m), 7.14–7.27 (9H, m), 7.34–7.45 (6H, m), 7.52–7.70 (6H, m), 7.87–7.90 (6H, m).

## 5 実施例 19

1-フェニル-3-プロピルピラゾリン-5-オンの代わりに1-(4-クロロフェニル)-3-プロピルピラゾリン-5-オン9.47gを用いる以外は実施例1と同様にして、7.72gの化合物19を得た。

元素分析 ( $\text{C}_{24}\text{H}_{22}\text{AlCl}_6\text{N}_9\text{O}_9$ ) : 理論値(%) C 63.40, H 4.56, N 7.92

10 実測値(%) C 63.73, H 4.77, N 7.77

$^1\text{H}$  NMR  $\delta$  ( $\text{CDCl}_3$ ) ppm: 0.96–1.06 (9H, m), 1.60–1.78 (24H, m), 2.81–3.10 (6H, m), 3.47 (9H, br s), 5.65–5.72 (3H, m), 6.88–6.92 (3H, m), 7.04–7.06 (3H, m), 7.12–7.17 (6H, m), 7.26–7.29 (3H, m), 7.82–7.90 (6H, m).

15 IR (KBr)  $\text{cm}^{-1}$ : 2962, 1763, 1570, 1074.

## 実施例 20

1-フェニル-3-プロピルピラゾリン-5-オンの代わりに1-(3-クロロフェニル)-3-プロピルピラゾリン-5-オン9.47gを用いる以外は実施例1と同様にして、7.72gの化合物20を得た。

元素分析 ( $\text{C}_{24}\text{H}_{22}\text{AlCl}_6\text{N}_9\text{O}_9$ ) : 理論値(%) C 63.40, H 4.56, N 7.92

20 実測値(%) C 63.73, H 4.62, N 7.82

$^1\text{H}$  NMR  $\delta$  ( $\text{CDCl}_3$ ) ppm: 0.95–1.05 (9H, m), 1.55–1.78 (24H, m), 2.73–3.07 (6H, m), 3.48–3.62 (9H, m), 5.64–5.73 (3H, m), 6.89–6.91 (3H, m), 7.00–7.19 (9H, m), 7.26–7.28 (3H, m), 7.76–8.10 (6H, m).

25

IR (KBr)  $\text{cm}^{-1}$ : 2962, 1763, 1599, 1074.

## 実施例 21

1-フェニル-3-プロピルピラゾリン-5-オンの代わりに1-フェニル-

3-トリフルオロメチルピラゾリン-5-オン9. 12gを用い、5-クロロ-1, 3, 3-トリメチル-2-メチレンインドリンの代わりに1, 3, 3-トリメチル-2-メチレン-4, 5-ベンゾインドリン2. 01gを用いる以外は実施例1と同様にして、3.87gの化合物21を得た。

5 元素分析 ( $C_{90}H_{63}AlF_9N_9O_9$ ) : 理論値(%) C 67.04, H 3.94, N 7.82

実測値(%) C 67.09, H 3.98, N 7.79

$^1H$  NMR  $\delta$  ( $CDCl_3$ ) ppm: 1.63-2.14 (18H, m), 3.66-3.77 (9H, m), 5.56-6.15 (3H, m), 6.93-7.31 (12H, m), 7.36-7.73 (9H, m), 7.80-8.39 (12H, m).

10 IR (KBr)  $cm^{-1}$ : 2936, 1772, 991.

#### 実施例22

1-フェニル-3-プロピルピラゾリン-5-オンの代わりに1-(3-クロロフェニル)-3-プロピルピラゾリン-5-オン5.29gを用い、5-クロロ-1, 3, 3-トリメチル-2-メチレンインドリンの代わりに1, 3, 3-トリメチル-2-メチレン-4, 5-ベンゾインドリン4.02gを用いる以外は実施例1と同様にして、7.56gの化合物22を得た。

元素分析 ( $C_{96}H_{81}AlCl_3N_9O_9$ ) : 理論値(%) C 70.39, H 4.98, N 7.70

実測値(%) C 70.11, H 5.03, N 7.55

20  $^1H$  NMR  $\delta$  ( $CDCl_3$ ) ppm: 0.94-1.05 (9H, m), 1.47-2.00 (24H, m), 2.78-3.36 (6H, m), 3.60-3.66 (9H, m), 5.82-5.94 (3H, m), 6.96-7.12 (6H, m), 7.18-7.31 (3H, m), 7.39-7.67 (6H, m), 7.79-8.40 (15H, m).

IR (KBr)  $cm^{-1}$ : 2929, 1763, 945.

#### 25 実施例23

1-フェニル-3-プロピルピラゾリン-5-オンの代わりに1-(3-フルオロフェニル)-3-プロピルピラゾリン-5-オン5.28gを用い、5-クロロ-1, 3, 3-トリメチル-2-メチレンインドリンの代わりに1, 3, 3-トリメチル-2-メチレン-4, 5-ベンゾインドリン4.62gを用いる以外は実

実施例 1 と同様にして、8.94gの化合物 23 を得た。

元素分析 ( $C_{96}H_{81}AlF_3N_9O_9$ ) : 理論値(%) C 72.58, H 5.14, N 7.93

実測値(%) C 72.30, H 5.32, N 7.65

$^1H$  NMR  $\delta$  ( $CDCl_3$ ) ppm : 0.94-1.06 (9H, m), 1.56-1.92 (24H, m), 2.86-3.26 (6H, m), 3.60-3.69 (9H, m), 5.84-5.95 (3H, m), 6.72-6.89 (6H, m), 7.20-7.33 (3H, m), 7.42-7.71 (9H, m), 7.79-8.13 (12H, m).

IR (KBr)  $cm^{-1}$  : 2931, 1734, 949.

#### 実施例 24

1-フェニル-3-プロピルピラゾリン-5-オンの代わりに1-(4-フルオロフェニル)-3-プロピルピラゾリン-5-オン5.28gを用いる以外は実施例 1 と同様にして、11.35gの化合物 24 を得た。

元素分析 ( $C_{84}H_{72}AlF_3Cl_3N_9O_9$ ) : 理論値(%) C 65.43, H 4.71, N 8.18

実測値(%) C 65.28, H 4.62, N 8.00

$^1H$  NMR  $\delta$  ( $CDCl_3$ ) ppm : 0.96-1.06 (9H, m), 1.60-1.80 (24H, m), 2.82-3.11 (6H, m), 3.47 (9H, br s), 5.64-5.72 (3H, m), 6.75-6.92 (9H, m), 7.07-7.17 (3H, m), 7.25-7.28 (3H, m), 7.80-7.92 (6H, m).

IR (KBr)  $cm^{-1}$  : 2962, 1765, 1579, 1074.

#### 実施例 25

1-フェニル-3-プロピルピラゾリン-5-オンの代わりに3-プロピル-1-(4-トリフルオロメチルフェニル)ピラゾリン-5-オン2.16gを用いる以外は実施例 1 と同様にして、4.44gの化合物 25 を得た。

元素分析 ( $C_{87}H_{72}AlCl_3F_9N_9O_9$ ) : 理論値(%) C 61.76, H 4.29, N 7.45

実測値(%) C 61.51, H 4.42, N 7.20

$^1H$  NMR  $\delta$  ( $CDCl_3$ ) ppm : 0.92-1.03 (9H, m), 1.58-1.74 (24H, m), 2.87-3.08 (6H, m), 3.45-3.49 (9H, m), 5.69 (3H, m), 6.90-6.95 (3H, m), 7.20-7.47 (12H, m), 8.08 (6H, m).

IR (KBr)  $cm^{-1}$  : 2962, 1765, 1551, 1065.



## 実施例 2 6

1-フェニル-3-プロピルピラゾリン-5-オンの代わりに1-(4-クロロフェニル)-3-メチルピラゾリン-5-オン8.35gを用い、5-クロロ-1,3,3-トリメチル-2-メチレンインドリンの代わりに1,3,3-トリメチル-2-メチレン-4,5-ベンゾインドリン6.64gを用いる以外は実施例1と同様にして、9.51gの化合物26を得た。

元素分析 ( $C_{90}H_{69}AlCl_3N_9O_9$ ) : 理論値(%) C 69.56, H 4.48, N 8.11

実測値(%) C 69.65, H 4.40, N 8.27

$^1H$  NMR  $\delta$  ( $CDCl_3$ ) ppm: 1.48-1.82 (18H, m), 2.49-2.71 (9H, m), 3.60-3.69 (9H, m), 5.62-5.91 (3H, m), 7.00-7.48 (18H, m), 7.58-8.08 (12H, m).

IR (KBr)  $cm^{-1}$ : 2929, 1732, 945.

## 実施例 2 7

1-フェニル-3-プロピルピラゾリン-5-オンの代わりに1-(4-フルオロフェニル)-3-メチルピラゾリン-5-オン11.53gを用い、5-クロロ-1,3,3-トリメチル-2-メチレンインドリンの代わりに1,3,3-トリメチル-2-メチレン-4,5-ベンゾインドリン7.08gを用いる以外は実施例1と同様にして、11.00gの化合物27を得た。

元素分析 ( $C_{90}H_{69}AlCl_3F_3N_9O_9$ ) : 理論値(%) C 71.85, H 4.62, N 8.38

実測値(%) C 71.92, H 4.94, N 8.10

$^1H$  NMR  $\delta$  ( $CDCl_3$ ) ppm: 1.65-1.92 (18H, m), 2.50-2.78 (9H, m), 3.62-3.70 (9H, m), 5.84-5.94 (3H, m), 6.75-6.91 (6H, m), 7.23-7.33 (3H, m), 7.40-7.67 (6H, m), 7.82-8.10 (15H, m).

IR (KBr)  $cm^{-1}$ : 2929, 1736, 945.

## 実施例 2 8

1-フェニル-3-プロピルピラゾリン-5-オンの代わりに3-プロピル-

1-(4-トリフルオロメチルフェニル)ピラゾリン-5-オン2. 16gを用い、5-クロロ-1, 3, 3-トリメチル-2-メチレンインドリンの代わりに1, 3, 3-トリメチル-2-メチレン-4, 5-ベンゾインドリン1. 29gを用いる以外は実施例1と同様にして、1. 22gの化合物28を得た。

5 元素分析 ( $C_{99}H_{81}AlF_9N_9O_9$ ) : 理論値(%) C 68.39, H 4.70, N 7.25

実測値(%) C 68.68, H 4.89, N 7.05

$^1H$  NMR  $\delta$  ( $CDCl_3$ ) ppm: 0.95-1.08 (9H, m), 1.44-1.93 (24H, m), 2.89-3.30 (6H, m), 3.63-3.72 (9H, m), 5.88-6.00 (3H, m), 7.20-7.52 (15H, m), 7.61-8.30 (15H, m).

10 IR (KBr)  $cm^{-1}$ : 2931, 1765, 947.

#### 実施例29

実施例1において、5-クロロ-1, 3, 3-トリメチル-2-メチレンインドリンの代わりに5-メトキシ-1, 3, 3-トリメチル-2-メチレンインドリン1. 02gを用いる以外は実施例1と同様にして、1. 70gの化合物29を得た。

元素分析 ( $C_{87}H_{84}AlN_9O_{12}$ ) : 理論値(%) C 70.86, H 5.74, N 8.55

実測値(%) C 70.67, H 5.89, N 8.54

20  $^1H$  NMR  $\delta$  ( $CDCl_3$ ) ppm: 1.02 (9H, m), 1.24-1.76 (24H, m), 2.80-3.12 (6H, m), 3.44-3.48 (9H, m), 3.67 (9H, m), 5.65 (3H, m), 6.57-6.90 (9H, m), 6.98-7.01 (3H, m), 7.10-7.18 (6H, m), 7.84-8.00 (6H, m).

IR (KBr)  $cm^{-1}$ : 2958, 1763, 1016.

#### 実施例30

25 1-フェニル-3-プロピルピラゾリン-5-オンの代わりに1-フェニル-3-トリフルオロメチルピラゾリン-5-オン18. 25gを用いる以外は実施例1と同様にして、4. 04gの化合物30を得た。

$^1H$  NMR  $\delta$  ( $CDCl_3$ ) ppm: 1.19-1.77 (18H, m), 3.47-3.61 (9H, m), 5.52-6.00 (3H, m), 6.84-7.43 (18H, m), 7.52-8.18 (6H, m).

## 実施例 3 1

1-フェニル-3-プロピルピラゾリン-5-オンの代わりに1, 3-ジメチルピラゾリン-5-オン11.80gを用い、5-クロロ-1, 3, 3-トリメ  
5 チル-2-メチレンインドリンの代わりに1, 3, 3-トリメチル-2-メチレン-4, 5-ベンゾインドリン18.25gを用いる以外は実施例1と同様にして、  
13.65gの化合物31を得た。

$^1\text{H}$  NMR  $\delta$  ( $\text{CDCl}_3$ ) ppm: 1.78-1.98 (18H, m), 2.54-2.67 (9H, m), 3.  
33-3.41 (9H, m), 3.56-3.63 (9H, m), 5.80 (3H, m), 7.28 (3H, m), 7.44 (3H,  
10 m), 7.63 (3H, m), 7.84-7.96 (9H, m).

## 実施例 3 2

5-クロロ-1, 3, 3-トリメチル-2-メチレンインドリンの代わりに3,  
3-ジメチル-2-メチレンインドリン1.72gを用いる以外は実施例1と同  
15 様にして、2.46gの化合物32を得た。

元素分析 ( $\text{C}_{81}\text{H}_{72}\text{AlN}_9\text{O}_9$ ) : 理論値(%) C 72.47, H 5.41, N 9.39

実測値(%) C 72.77, H 5.42, N 9.26

$^1\text{H}$  NMR  $\delta$  ( $\text{CDCl}_3$ ) ppm: 0.88-1.11 (9H, m), 1.24-1.55 (18H, m), 1.  
57-1.83 (6H, m), 2.53-3.07 (6H, m), 5.21-5.65 (3H, m), 6.78-7.37 (21H,  
20 m), 7.57-8.04 (6H, m), 11.5-12.81 (3H, m).

IR (KBr)  $\text{cm}^{-1}$ : 2962, 1770, 1013.

## 実施例 3 3

1-フェニル-3-プロピルピラゾリン-5-オンの代わりに1-フェニル-  
25 3-トリフルオロメチルピラゾリン-5-オン18.25gを用い、5-クロロ-  
1, 3, 3-トリメチル-2-メチレンインドリンの代わりに5-メトキシ-  
1, 3, 3-トリメチル-2-メチレンインドリン9.71gを用いる以外は実  
施例1と同様にして、13.19gの化合物33を得た。

$^1\text{H}$  NMR  $\delta$  ( $\text{CDCl}_3$ ) ppm: 1.24-1.79 (18H, m), 3.50-3.69 (9H, m), 3.

75-3.88 (9H, m), 5.48-5.98 (3H, m), 6.49-7.29 (18H, m), 7.71-8.15 (6H, m).

### 実施例 3 4

5        1-フェニル-3-プロピルピラゾリン-5-オンの代わりに1-フェニル-3-トリフルオロメチルピラゾリン-5-オン18.25gを用い、5-クロロ-1, 3, 3-トリメチル-2-メチレンインドリンの代わりに5-メチル-1, 3, 3, 5-テトラメチル-2-メチレンインドリン9.20gを用いる以外は実施例1と同様にして、11.79gの化合物34を得た。

10         $^1\text{H}$  NMR  $\delta$  ( $\text{CDCl}_3$ ) ppm: 1.25-1.79 (18H, m), 2.18-2.45 (9H, m), 3.50-3.64 (9H, m), 5.53-6.01 (3H, m), 6.62-7.30 (18H, m), 7.69-8.11 (6H, m).

### 実施例 3 5

15        1-フェニル-3-プロピルピラゾリン-5-オンの代わりに1-フェニル-3-トリフルオロメチルピラゾリン-5-オン18.25gを用い、5-クロロ-1, 3, 3-トリメチル-2-メチレンインドリンの代わりに1-メチル-2-メチレンインドリン-3-スピロシクロヘキサン10.09gを用いる以外は実施例1と同様にして、12.34gの化合物35を得た。

20        元素分析 ( $\text{C}_{87}\text{H}_{69}\text{AlF}_9\text{N}_9\text{O}_9$ ) : 理論値(%) C 66.03, H 4.39, N 7.97

実測値(%) C 65.81, H 4.46, N 7.87

$^1\text{H}$  NMR  $\delta$  ( $\text{CDCl}_3$ ) ppm: 1.35-1.59 (6H, m), 1.68-2.17 (24H, m), 3.84 (9H, m), 5.59-5.92 (3H, m), 7.09 (9H, m), 7.26-7.46 (9H, m), 7.85-8.00 (9H, m).

25        IR (KBr)  $\text{cm}^{-1}$ : 2936, 1771, 987.

### 実施例 3 6

5-クロロ-1, 3, 3-トリメチル-2-メチレンインドリンの代わりに5, 7-ジクロロ-1, 3, 3-トリメチル-2-メチレンインドリン0.56gを

用いる以外は実施例 1 と同様にして、0.70g の化合物 36 を得た。

元素分析 ( $C_{84}H_{72}AlCl_6N_9O_9$ ) : 理論値(%) C 63.40, H 4.56, N 7.92

実測値(%) C 63.18, H 4.46, N 7.82

$^1H$  NMR  $\delta$  ( $CDCl_3$ ) ppm: 0.94-1.08 (9H, m), 1.35-1.82 (24H, m), 2.81-3.13 (6H, m), 3.80 (9H, m), 5.64-5.72 (3H, m), 6.87-7.24 (15H, m), 7.79-7.95 (6H, m).

IR (KBr)  $cm^{-1}$ : 2960, 1765, 1070.

#### B. スクアリリウム化合物の特性評価

##### 実施例 37

実施例 1 ~ 36 で得られた化合物のクロロホルム溶液の最大吸収波長 ( $\lambda_{max}$ ) と最大吸収波長でのモル吸光係数を測定した。その結果を表 4 に示す。

##### 実施例 38

実施例 1 ~ 36 で得られた化合物の分解温度を測定した。その結果を表 4 に示す。

##### 比較例 1

同様に、実施例 1 ~ 6 で金属錯体化処理前の (金属錯体になっていない) スクアリリウム化合物 (化合物 1<sub>b</sub> ~ 6<sub>b</sub>) のクロロホルム溶液の最大吸収波長 ( $\lambda_{max}$ )、最大吸収波長でのモル吸光係数および分解温度を測定した。その結果を表 5 に示す。

表 4 スクアリウム化合物の分光特性および分解温度

実施例  化合物	分光特性 (クロロホルム溶液)		分解温度
	$\lambda_{\max}$ (nm)	$\log \epsilon$	(°C)
1	572.5	5.4	315
2	572.5	5.4	330
3	586.5	5.4	325
4	568.5	5.4	327
5	572.0	5.4	312
6	587.5	5.4	334
7	573.0	5.4	317
8	570.5	5.4	316
9	569.5	5.4	331
10	570.0	5.4	328
11	573.0	5.4	318
12	572.0	5.4	315
13	589.5	5.4	327
14	573.0	5.4	313
15	561.0	5.4	285
16	590.5	5.4	300
17	577.5	5.4	286
18	577.0	5.4	292

表 4 スクアリウム化合物の分光特性および分解温度 (続き)

実施例  化合物	分光特性 (クロロホルム溶液)		分解温度
	$\lambda_{\max}$ (nm)	$\log \epsilon$	(°C)
1 9	573.0	5.4	311
2 0	574.0	5.4	310
2 1	589.5	5.4	301
2 2	591.0	5.4	302
2 3	589.5	5.4	301
2 4	572.5	5.4	311
2 5	573.5	5.4	296
2 6	585.5	5.4	319
2 7	589.0	5.4	324
2 8	591.5	5.4	277
2 9	582.0	5.4	301
3 0	572.5	5.4	290
3 1	583.0	5.2	297
3 2	582.5	5.3	315
3 3	583.0	5.3	300
3 4	572.5	5.4	304
3 5	580.0	5.3	286
3 6	573.0	5.4	310

表 5 スクアリウム化合物の分光特性および分解温度

比較例 化合物	分光特性 (クロロホルム溶液)		分解温度
	$\lambda_{\max}$ (nm)	$\log \epsilon$	(°C)
1 <sub>b</sub>	577.5	5.1	280
2 <sub>b</sub>	578.5	5.2	289
3 <sub>b</sub>	570.0	5.2	270
4 <sub>b</sub>	571.0	5.2	290
5 <sub>b</sub>	576.5	5.3	300
6 <sub>b</sub>	571.0	5.2	270

## 実施例 39

実施例 1 ～ 6 で得られた化合物の薄膜の光学定数を測定した。その結果を表 6 に示す。

## 比較例 2

同様に、実施例 1 ～ 6 で金属錯体処理前のスクアリウム化合物（化合物 1<sub>b</sub> ～ 6<sub>b</sub>）の薄膜の光学定数を測定した。その結果を表 7 に示す。



表6 スクアリリウム化合物の光学定数

実施例 化合物	$\lambda = 650 \text{ nm}$		$\lambda = 660 \text{ nm}$	
	n	k	n	k
1	2.815	0.078	2.607	0.038
2	2.772	0.095	2.575	0.049
3	2.628	0.058	2.480	0.035
4	2.766	0.080	2.591	0.048
5	2.872	0.115	2.662	0.055
6	2.452	0.062	2.342	0.048

表7 スクアリリウム化合物の光学定数

比較例 化合物	$\lambda = 650 \text{ nm}$		$\lambda = 660 \text{ nm}$	
	n	k	n	k
1 <sub>b</sub>	2.634	0.135	2.482	0.086
2 <sub>b</sub>	2.598	0.079	2.451	0.041
3 <sub>b</sub>	2.482	0.084	2.367	0.059
4 <sub>b</sub>	2.572	0.100	2.446	0.053
5 <sub>b</sub>	結晶化し薄膜化できず			
6 <sub>b</sub>	2.450	0.052	2.343	0.037

表6および7より、金属錯体化することで大きな屈折率が得られ、有機溶剤に  
 5 対する溶解性も向上したことが分かる。

#### 実施例40

実施例1、2または4で得られた化合物の薄膜にキセノンランプの光（5万ルクス）を照射し、その光学濃度の時間変化から光劣化速度定数を測定した。その  
 10 結果を表8に示す。光劣化速度定数は以下の式で求めた。

$$d [OD] / d t = k [OD]$$

[OD] : スクアリリウム化合物薄膜の光学濃度

k : 光劣化速度定数

### 5 比較例 3

同様に、実施例 1、2 または 4 で金属錯体化処理前のスクアリリウム化合物 (化合物 1<sub>b</sub>、2<sub>b</sub>、4<sub>b</sub>) の薄膜の光劣化速度定数を測定した。その結果を表 8 に示す。

表 8 スクアリリウム化合物薄膜の光劣化速度

比較例化合物／ 実施例化合物	光劣化速度定数比 : $k_o / k$
	$k_o$ : 非金属錯体 $k$ : 金属錯体
1 <sub>b</sub> / 1	7. 2
2 <sub>b</sub> / 2	6. 5
4 <sub>b</sub> / 4	5. 8

10

表 8 より、金属錯体化することで耐光性が向上したことが分かる。

### C. スクアリリウム化合物を用いた光記録媒体の特性評価

以下に光記録媒体に関する実施例を記載する。

15

#### 実施例 4 1

溝深さ 1, 750 Å、半値幅 0. 38 μm、トラックピッチ 0. 74 μm の案内溝を有する厚さ 0. 6 mm の射出成形ポリカーボネート基板上に化合物 1 を 2, 2, 3, 3-テトラフルオロ-1-プロパノールに溶解した液をスピナー塗布し、厚さ 900 Å の有機色素層を形成した。

20

次いで、スパッタ法により金 1, 200 Å の反射層を設け、さらにその上にア

クリル系フォトリソレジストにて7  $\mu\text{m}$ の保護層を設けた後、厚さ0.6 mmの射出成形ポリカーボネート平板基板をアクリル系フォトリソレジストにて接着し光記録媒体とした。

- 5 得られた光記録媒体に、発振波長658 nm、ビーム径1.0  $\mu\text{m}$ の半導体レーザー光を用い、トラッキングしながらEFM信号（線速3.5 m/秒）を記録し、発振波長658 nmの半導体レーザーの連続光（再生パワー0.7 mW）で再生した。得られた信号特性を表9に示す。

#### 実施例42～46

- 10 実施例41において、化合物1の代わりに化合物2、3、4、5または6を用い実施例41と全く同様にして光記録媒体を形成し、信号特性を測定した。得られた信号特性を表9に示す。

表9 光記録媒体の信号特性

	反射率(%) : グループ部	変調度(%) : I14/I14H	ジッタ(%)
実施例41	50	63.3	7.8
実施例42	49	63.7	8.0
実施例43	47	61.8	7.9
実施例44	48	62.9	8.0
実施例45	48	62.5	8.1
実施例46	49	63.1	8.3

- 15 表9より本発明の光記録媒体ではDVD-R規格に準拠する高反射率かつ高変調度で低ジッタの信号特性が得られるのが分かる。

#### 実施例47

実施例41において、化合物1の代わりに化合物1と金属錯体No.3（表2

参照；重量比 10/3）との混合物を用いて光記録媒体を形成した。

この光記録媒体にキセノンランプ（5万ルクス）を 10 時間照射し、光学濃度の残存率を評価した。光学濃度残存率は、以下の式で求めた。

$$\text{光学濃度残存率} = I_d / I_o \times 100 (\%)$$

5  $I_d$  : 光照射後の光学濃度

$I_o$  : 光照射前の光学濃度

得られた耐光性試験結果を表 10 に示す。

#### 実施例 48～50

10 金属錯体 No. 3 の代わりに芳香族アミン系化合物 No. 104（表 3 参照）  
（実施例 48）を用い、さらに化合物 1 と金属錯体 No. 3 との混合物の代わりに化合物 2 と金属錯体 No. 12（表 2 参照）との混合物（実施例 49）または化合物 2 と芳香族アミン系化合物 No. 113（表 3 参照）との混合物（実施例 50）を用いる以外は実施例 47 と同様にして光記録媒体を形成した。得られた  
15 光記録媒体につき、実施例 47 と同様の方法で、耐光性試験を行った。耐光性試験の結果を表 10 に示す。

表 10 光記録媒体の耐光性試験結果

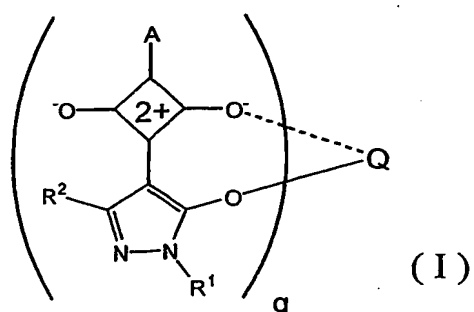
	化合物 No.	光安定化剤 No.	光学濃度残存率 (%)
実施例 47	1	3	82
実施例 48	1	104	89
実施例 49	2	12	85
実施例 50	2	113	91

表 10 より本発明の光記録媒体が優れた耐光性を示すことが分かる。

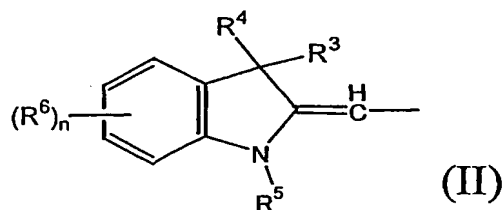
本発明によれば、DVD-Rで使われる半導体レーザの発振波長に適した分光特性と熱分解特性を持つスクアリリウム化合物を提供することができる。また、本発明で得られたスクアリリウム化合物を光記録材料に用いることで、耐光性に優れ、反射率および変調度の高いDVD-Rメディアを提供することができる。

## 請 求 の 範 囲

## 1. 一般式 (I) :



[式中、 $R^1$  および  $R^2$  は、同一または異なって、置換基を有していてもよいアルキル基、置換基を有していてもよいアラルキル基、置換基を有していてもよいアリール基または置換基を有していてもよい複素環基を表し； $Q$ は配位能を有している金属原子を表し； $q$ は、2または3を表し； $A$ は置換基を有していてもよいアリール基、置換基を有していてもよい複素環基または $Y=CH-$ （式中、 $Y$ は置換基を有していてもよいアリール基または置換基を有していてもよい複素環基を表す）を表す。] で表される金属錯体を形成したスクアリリウム化合物。

2.  $Y=CH-$ が一般式 (II) :

[式中、 $R^3$  および  $R^4$  は、同一または異なって、置換基を有していてもよいアルキル基を表すか、あるいは  $R^3$  と  $R^4$  は隣接する炭素原子と一緒に、脂環式炭化水素環または置換基を有していてもよい複素環を形成してもよく； $R^5$  は、水素原子、置換基を有していてもよいアルキル基、置換基を有していてもよいアラルキル基または置換基を有していてもよいアリール基を表し； $R^6$  は、ハロゲン原子、置換基を有していてもよいアルキル基、置換基を有していてもよいアラルキル基、置換基を有していてもよいアリール基、ニトロ基、シアノ基または置換基を有していてもよいアルコキシ基を表し； $n$ は0～4の整数を表し；こ

こに、 $n$ が2～4の場合、 $R^6$ は同一または異なってもよく、さらに互いに隣り合う2つの $R^6$ が隣接する2つの炭素原子と一緒にあって、置換基を有していてもよい芳香族環を形成してもよい。]

である請求の範囲1記載の金属錯体を形成したスクアリリウム化合物。

5        3.     $Q$ が3価の金属である請求の範囲1または2記載の金属錯体を形成したスクアリリウム化合物。

4.    3価の金属がアルミニウムである請求の範囲3記載の金属錯体を形成したスクアリリウム化合物。

10       5.    請求の範囲1ないし請求の範囲4いずれかに記載の金属錯体を形成したスクアリリウム化合物を含有する記録層を有する光記録媒体。

6.    記録層が光安定化剤を含有する請求の範囲5記載の光記録媒体。

7.    光安定化剤が金属錯体および芳香族アミンよりなる群から選択される化合物である請求の範囲6記載の光記録媒体。

15       8.    光安定化剤をスクアリリウム化合物に対し5～40重量%含有する請求の範囲7記載の光記録媒体。

9.    追記型光記録媒体の記録再生波長 $\pm 5$  nmの波長領域の光に対する記録層単層の屈折率 $n$ が $1.5 \leq n \leq 3.0$ であり、消衰係数 $k$ が $0.02 \leq k \leq 0.3$ である請求の範囲5～8いずれかに記載の光記録媒体。

20       10.    基板上のトラックピッチが $0.7 \sim 0.8 \mu m$ の範囲にあり、溝幅が半値幅で $0.18 \sim 0.40 \mu m$ の範囲にある請求の範囲5～9いずれかに記載の光記録媒体。

11.    記録再生波長が $600 \sim 700$  nmの範囲にある請求の範囲5～10いずれかに記載の光記録媒体。

25       12.    クロロホルム溶液の状態で測定された最大吸収波長が $550 \sim 600$  nmの範囲にあり、該最大吸収波長における $\log \epsilon$  ( $\epsilon$ は、モル吸光係数)が5以上である請求の範囲5～11いずれかに記載の光記録媒体。

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP01/11116

## A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl<sup>7</sup> C09B23/00, B41M5/26, G11B7/24

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl<sup>7</sup> C09B23/00, B41M5/26, G11B7/24

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

CAPLUS (STN), REGISTRY (STN)

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP, 2000-345059, A (Konica Corp.), 12 December, 2000 (12.12.00), (Family: none)	1-12
P, A	EP, 1152001, A1 (Kyowa Hakko Kogyo Co., Ltd.), 21 June, 2001 (21.06.01), & WO 01/44233 A1	1-12
P, A	JP, 2001-23235, A (Ricoh Co., Ltd.), 26 January, 2001 (26.01.01), (Family: none)	1-12

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C.
 ☐ See patent family annex.

## \* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier document but published on or after the international filing date

"I" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search  
02 April, 2002 (02.04.02)

Date of mailing of the international search report  
16 April, 2002 (16.04.02)

Name and mailing address of the ISA/  
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

Form PCT/ISA/210 (second sheet) (July 1998)



## A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl<sup>7</sup> C09B23/00, B41M5/26, G11B7/24

## B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl<sup>7</sup> C09B23/00, B41M5/26, G11B7/24

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

CAPLUS (STN), REGISTRY (STN)

## C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
A	JP 2000-345059 A (コニカ株式会社) 2000.12.12 (ファミリーなし)	1~12
PA	EP 1152001 A1 (KYOWA HAKKO KOGYO CO., LTD.) 2001.06.21 &WO 01/44233 A1	1~12
PA	JP 2001-23235 A (株式会社リコー) 2001.01.26 (ファミリーなし)	1~12

☐ C欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

## \* 引用文献のカテゴリー

- 「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの  
「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの  
「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)  
「O」 口頭による開示、使用、展示等に関する文献  
「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

- の日の後に公表された文献  
「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの  
「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの  
「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの  
「&」 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

02.04.02

国際調査報告の発送日

16.04.02

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/JP)

郵便番号100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

本堂 裕司



4H

9049

電話番号 03-3581-1101 内線 3443